OM PIVALYLÄTTIKESTER

AKADEMISK AFHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AF

FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA

MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION

FÖR VINNANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AF

ERIK WAHLBERG

FIL. LIC. AF ÖSTGÖTA NATION

Å KEMISKA LÄROSALEN

ONSDAGEN DEN 27 MAJ 1914 KL. 10 F. M.

UPSALA 1914

AKADEMISKA BOKTRYCKERIET

EDV. BERLING.

OM PIVALYLÄTTIKESTER

AKADEMISK AFHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AF

FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA

MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION

FÖR VINNANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AF

ERIK WAHLBERG

FIL. LIC. AF ÖSTGÖTA NATION

Å KEMISKA LÄROSALEN

ONSDAGEN DEN 27 MAJ 1914 KL. 10 F. M.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

UPSALA 1914

AKADEMISKA BOKTRYCKERIET

EDV. BERLING.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Innehåll.

Sid.

Förord 5

I. **Framställning af pivalylättikester.**

Allmän del 7

Speciell del 12

II. **Pivalylättikester och dess derivat.**

Allmän del 27

Speciell del 33

Omsättningar af natriumpivalylättikester med halogen och halogenföreningar 36

Kondensationer med aldehyder och kväfvehaltiga föreningar 50

Reduktion af pivalylättikester 66

Reaktioner, som gifvit produkter af outredd sammansättning och negativa resultat 69

Förkortningar.

A. = Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chemie et de physique.
Am. = American Chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society.
Ar. = Archiv der Pharmazie.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la Société Chimique de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Academie des sciences.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.
Chem. N. = Chemical News.
G. = Gazzetta chimica italiana.
J. = Jahresbericht der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
M. = Monatshefte der Chemie.
P. Ch. S. = Proceedings of the Chemical Society.
P. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Soc. = Journal of the chemical Society of London.
Z. = Zeitschrift für Chemie.

Förord.

Föreliggande arbete har utförts å Upsala Universitets kemiska laboratorium. En del af undersökningens resultat ha förut publicerats i följande uppsatser:

Oskar Widman und E. Wahlberg: »Über das Cyanpinakolin und einige daraus erhaltene Verbindungen». (Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi *4*, 14 (1911); B. *44*, 2065 (1911).

Erik Wahlberg: »Über tert.-Valerylessigsäureester». (Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi *4*, 15 (1911); B. *44*, 2071).

Till Kemiska Institutionens prefekt, Herr Professor Dr. O. Widman, som föranledt denna undersökning, tillsammans med hvilken en del af arbetet utförts, och under hvilkens erfarna ledning det blifvit afslutadt, står jag i stor tacksamhetsskuld för den stora beredvillighet, hvarmed han ställt till mitt förfogande det för undersökningen erforderliga, dyrbara materialet, för det intresse, han städse ägnat mitt arbete och för de många och värdefulla råd, hvarmed han främjat detsamma.

Till Professor Dr. Carl Mörner, som välvilligt ställt instrument till mitt förfogande, uttalar jag min stora tacksamhet.

För utförandet af föreliggande undersökning har jag dessutom åtnjutit upprepade understöd ur Svanberg'ska fonden samt erhållit Naturvetenskapliga Studentsällskapets Linné-stipendium.

För dessa understöd liksom för allt det bistånd, jag vid mitt arbete äfven fått mottaga från andra personer, frambär jag härmed mitt hjärtligaste tack.

Upsala i maj 1914.

Erik Wahlberg.

I.

Framställning af pivalylättikester.

Allmän del.

Alltsedan den enklast sammansatta β-ketonsyreestern, acetättikester, 1863 upptäcktes af GEUTHER,[1] har denna förening och dess homologer från olika synpunkter i högsta grad varit föremål för forskares intresse. Länge förblefvo acetättikester och dess α-alkylderivat de enda kända och äro alltjämt de, om hvilka det synnerligen rikhaltiga undersökningsmaterialet hufvudsakligen rör sig. De analoger, som kunna tänkas härledda af dessa genom införande af andra kolväteester i st. för γ-metylgruppen, äro också vida mindre lättillgängliga och hafva först på senare tid blifvit till större antal framställda.

Till dessa föreningar har man kommit på flera olika vägar.

1. En metod, till hvilken hör det förfarande, enligt hvilket acetättikester alltjämt framställes, består däri, att man låter natrium,[2] natriumalkoholat[3] eller natriumamid[4] inverka på syreestrar i närvaro af ketoner eller fettsyrestrar, innehållande en CH_2- eller CH_3-grupp, bunden vid karbonylgruppen

---

[1] Ar. **116**, 97; J. **1863**, 323.
[2] Claisen, B. **20**, 651, 655 (1887).
[3] J. Wislicenus, A. **186**, 214 (1877); W. Wislicenus, B. **19**, 3225 (1886).
[4] Freund, Speyer, B. **35**, 2321 (1902).

Claisen[1] förklarar reaktionen försiggå så att syreestern adderar natriumalkoholat under bildning af en förening, som med ketoner och fettsyreestrar af förut angifven sammansättning omsätter sig under afspjälkning af alkohol:

$$R.CO.OC_2H_5 \xrightarrow{+ NaOC_2H_5} R.C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{+ R'.CH_2.CO.R''} \longrightarrow R.C(ONa):CR'.CO.R''$$

Under lämpliga betingelser kan ättikester på detta sätt kondenseras med sina homologer till γ-alkylacetättikestrar.[2] Kondensationer med ketoner föra i allmänhet till andra föreningar och synes endast i ett fall ha pröfvats för det ändamål, hvarom här är fråga. Claisen[3] har nämligen af acetofenon och kolsyreester framställt bensoylättikester.

Samma förening erhålles dock bättre på en omväg. Acetofenon ger nämligen vid kondensation med oxalsyreester bensoylpyrodrufsyreester, hvilken vid upphettning afgifver koloxid under bildning af bensoylättikester.[4]

2. γ-Alkyl-β-ketonsyrestrar kunna äfven erhållas af acetättikester. Låter man nämligen syreklorider inverka på natracetättikester, bildas α-acylacetättikestrar. Dessa afspjälka vid behandling med natriummetylat eller bättre ammoniak en acylgrupp, i allmänhet den med lägsta molekylarvikten: acetylgruppen.[5]

3. Hithörande syror (och estrar) erhållas äfven genom behandling af propiolsyror (eller estrar) med konc. svafvel-

---

[1] Claisen, Lowman, B. **20**, 651 (1887); Claisen, A. **297**, 92 (1897); B. **36**, 3678 anm. (1903); B. **38**, 709; jmfr. Michael, B. **29**, 1794 (1896); J. pr. (2) **68**, 492 (1903); B. **33**, 3731 (1900); Tingle, Gorsline, Am. **40**, 46 (1908); C. **1908** II, 873.

[2] Wahl, A. ch. (8) **23**, 545 (1911); C. r. **152**, 95 (1911).

[3] Claisen, B. **20**, 656 (1887).

[4] W. Wislicenus, B. **28**, 812 (1895).

[5] James, A. **226**, 210 (1884); Claisen, A. **291**, 70 (1896); Bouveault, Bongert, C. r. **132**, 701 (1901); Bl. (3) **27**, 1042, 1088 (1902); Locquin, C. r. **135**, 108 (1902).

syra[1], med alkoholiskt kali[2] eller genom anlagring och efterföljande hydrolytisk afspjälkning af amin[3].

4. β-Ketonsyreestrar ha äfven syntetiserats med hjälp af metallorganiska föreningar. De erhållas nämligen vid inverkan af vatten på de produkter, som bildas vid behandling

a) af cyanättikester med alkylmagnesiumhaloider.[4]

b) af fettsyrenitriler med zink i närvaro af α-bromfettsyreestrar[5] samt

c) af de sistnämnda estrarna med magnesium eller zink[6].

5. Från β-ketonitriler kan man komma till β-ketonsyreestrar, om nämnda nitriler med klorväte och alkohol öfverföras i hydroklorider af iminoetrar. Dessa ge nämligen vid behandling med vatten eller alkohol β-ketonsyreestrar[7].

$$R.CO.CHR.CN \longrightarrow R.CO.CHR.C\begin{matrix}NH.HCl\\OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R.CO.CHR.CO_2C_2H_5.$$

Som β-ketonitriler kunna framställas af fettsyrenitriler[8], af ketoner[8], af acylklorider och cyanättikester[9] samt af propiolsyrenitriler[10], erbjuder denna metod en mångfald möjligheter att nå fram till β-ketonsyreestrar.

Dessutom ha β-ketonsyreestrar erhållits

6. genom behandling af syreklorider med järnklorid och alkohol[11].

---

[1] Baeyer, B. **15**, 2705 (1882); Baeyer, Perkin, B. **16**, 2128 (1883).

[2] Moureu, Delange, C. r. **132**, 1121 (1901); **136**, 753 (1903); Bl. (3) **29**, 666 (1903).

[3] Moureu, Lazennec, Bl. (3) **35**, 1190 (1906); Dupont, C. r. **148**, 1522 (1909).

[4] Blaise, C. r. **132**, 38, 478, 978 (1901).

[5] Blaise, C. r. **132**, 478 (1901).

[6] Salkind, C. **1906** II, 315; Zeltner, Reformatski, C. **1906** II, 316; Zeltner, B. **41**, 589 (1908); J. pr. (2) **78**, 97 (1908); jmfr. Shdanowitsch, C. **1909** I, 519; R. Meyer, A. **344**, 55 (1906).

[7] Bouveault, C. r. **111**, 531 (1890); Bl. (3) **4**, 637 (1890).

[8] Se under cyanpinakolin.

[9] Haller, Bl. (2) **48**, 25 (1887).

[10] Moureu, Lazennec, Bl. (4) **1**, 1062 (1907).

[11] Hamonets, Bl (3) **2**, 334 (1889).

7. af aldehyder och diazoättikester[1].

8. af natriumalkylacetylener och fettsyreestrar[2] samt

9. bensoylättiksyra af acetofenonnatrium och koldioxid[3].

Af dessa metoder synes den från propiolsyror utgående ha varit mest gifvande. Enligt denna har en längre serie β-ketonsyror blifvit framställd. Dock lyckades det egendomligt nog ej att medels detta förfarande öfverföra trimetyltetrolsyra i motsvarande β-ketonsyra. Denna hittills obekanta syra och framför allt dess etylester, pivalylättikester[4], syntes emellertid från flera synpunkter vara af intresse och har därför blifvit föremål för föreliggande undersökning.

För framställning af densamma pröfvades till en början den första af ofvan beskrifna metoder. Af pinakolin och oxalsyreester erhölls så den nyligen af Couturier[5] beskrifna pivalylpyrodrufsyrestern. Denna hoppades jag skulle lika glatt som bensoylpyrodrufsyrester afspjälka koloxid under bildning af pivalylättikester. Emellertid visade det sig att den blott med svårighet afgaf koloxid och under mera djupgående förändring. Äfven försök att kondensera kolsyreester och pinakolin gaf otillfredsställande resultat.

Af öfriga metoder kunde endast fyra, de ofvan under 2, 4 a) och 4 b) samt 5 beskrifna, komma ifråga. Tvenne af dessa blefvo emellertid ej pröfvade till följd af utgångsmaterialets (pivalylklorid och trimetylacetonitril) svårtillgänglighet. Försök med tert.-butylmagnesiumjodid och cyanättikester åter misslyckades till följd af den lätthet, hvarmed den förstnämnda föreningen sönderfaller under bildning af kolväten.

Den återstående möjligheten var sålunda att utgå från den dittills obekanta β-ketonsyrenitrilen ω-cyanpinakolin

[1] Buchner, Curtiuss, B. **18**, 2373 (1885); Schlotterbeck, B. **40**, 3000 (1907); B. **42**, 2565 (1909).

[2] Moureu, Delange, Bl. (3) **27**, 378 (1902); C. r. **134**, 45 (1902).

[3] Beckmann, Paul, A. **266**, 15 (1891).

[4] Anm. I. st. f. tertiärvaleryl använder jag benämningen pivalyl, härledd af pivalinsyra, hvarmed trimetylättiksyra understundom betecknats.

[5] C. r. **150**, 928 (1910).

$(CH_3)_3$ C . CO . CH_2 CN. Denna lyckades jag äfven framställa, nämligen genom behandling af monobrompinakolin med cyankalium, och har dessutom erhållit den af pinakolin i ringa mängd på annan väg (se härom under cyanpinokolin).

I öfverensstämmelse med den ofvan angifna konstitutionen kunde af cyanpinakolin framställas cyanpinakolincyanhydrin, pivalylacetamid och tert.-butyliminodihydroisoxazol samt metallföreningar af trimetyl-β-oxikrotonsyrenitril.

Cyanpinakolin öfverfördes äfven utan svårighet i iminoeterhydroklorid, hvilken vid sönderdelning med vatten gaf *pivalylättikester.*

Den sistnämnda substansen har sålunda framställts enligt följande schema:

$$(CH_3)_3 \text{ C . CO . } CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3 \text{ C . CO . } CH_2 \text{ Br} \longrightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3 \text{ C . CO . } CH_2 \text{ . CN} \rightarrow (CH_3)_3 \text{ C . CO . } CH_2 \text{ C} \begin{matrix} \diagup \text{NH . HCl} \\ \diagdown \text{OC}_2 \text{ H}_5 \end{matrix}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3 \text{ C . CO . } CH_2 \text{ . CO OC}_2 \text{ H}_5$$

Speciell del.

ω-Brompinakolin.

2.2–Dimetyl–4–brombutanon–(3).

$(CH_3)_3 C . CO . CH_2 Br$

Af pinakolins ω-halogenderivat var förut endast diklor- och dibromföreningen bekanta. Den sistnämnda framställdes först af Scholl och Weil[1] genom bromering i isättika, hvarvid något mono-bromderivat ej synes ha blifvit isoleradt.

Låter man ekvivalenta mängder brom och pinakolin inverka på hvarandra, förvandlas blandningen hastigt under stark bromväteutveckling till en af brom färgad gröt. Skakas denna i eter med utspädd sodalösning, erhålles efter eterns aflägsnande en svagt färgad vätska, som vid dest. ger monobrompinakolin med kpt 184–188° samt en afsevärd mängd af en fast kropp med kpt 200–215°. Efter omkristallisering ur eter smälte den senare vid 75°. Med natriumkarbonat gaf den trimetyletylidenmjölksyra. Analysen öfverensstämde med sammansättningen $C_6H_{10} O Br_2$

0,1686 gr. substans gaf 0,2439 gr. AgBr

	Ber. för $C_6H_{10}O Br_2$	Funnet
Br	62,0	61,6

[1] Ch. Z. **23**, 189 (1899).

Den visade sig sålunda vara identisk med den af Scholl och Weil framställda dibromiden.

För att utröna betingelserna för största möjliga utbyte af monoderivatet, utfördes en serie bromeringar. Som lösningsmedel användes kloroform, kolsvafla eller isättika, och reaktionerna försiggingo såväl vid närvaro af molekulära viktsmängder som af öfverskott af brom eller pinakolin. Temperaturen hölls vid olika försök vid cirka 15^0, vid $0,^0$ och vid -10^0 till -15^0. I isättika inträdde dock ej bromering förrän efter uppvärmning på vattenbad. Hastigast försiggick reaktionen i kolsvafla, mycket trögare i kloroform. I senare fallet påskyndades reaktionen betydligt genom tillsats af några korn tenn eller bättre några droppar tennklorid.

I isättika uppstod mycket, i kolsvafla mindre, i kloroform, särskildt vid större utspädning, föga eller alls ingen dibromid. Stark afkylning syntes äfven vara fördelaktig. Äfven minsta öfverskott af brom åstadkom alltid bildning af dibromid, däremot syntes den hastighet, hvarmed bromen tillsattes, icke äga någon betydelse.

Det bästa utbytet och den renaste produkten erhölls på följande sätt: 1,2 mol. pinakolin, löst i 20 delar kloroform, försattes med några droppar af en lösning, som innehöll 1 mol. brom i 3—4 delar kloroform jämte några droppar tennklorid. Sedan affärgning inträdt, afkyldes reaktionsblandningen till c:a -15^0, och återstoden af bromlösningen tillsattes. Vid förarbetning af 25 gr. pinakolin inträder i allmänhet affärgning efter 1—2 timmar. Den färglösa reaktionsblandningen skakades med utspädd sodalösning och fraktionerades efter torkning med natriumsulfat i vakuum.

Brompinakolin är en färglös vätska af sp. v. 1,330 vid 17^0. Den kokar vid 15 mm. tryck vid $77-78^0$, vid vanligt lufttryck vid $184-188^0$ under någon sönderdelning.

Den angriper häftigt hud och ögon, hvarför en längre tids arbete med densamma blir olidligt.

Analys: 0,2581 gr. substans gaf 0,3818 gr. CO_2, 0,1482 gr. H_2O och 0,1164 gr. Br.

	Ber. för $C_6H_{11}OBr$	Funnet
C	40,2	40,3
H	6,5	6,2
Br	44,7	45,1

ω-Cyanpinakolin.

Tert.-valerylacetonitril; 2.2-dimetylpentanon-(3)-nitril-(5).

$(CH_3)_3 C . CO . CH_2 . CN$

Af alifatiska β-ketonitriler äro nästan uteslutande α-substituerade bekanta och hafva hufvudsakligen erhållits på trenne olika vägar. Enligt en metod, som först upptäcktes af E. v. Meyer[1] gifva fettsyrenitriler vid inverkan af natrium β-iminonitriler, R. C : (NH) . CH_2 . CN, hvilka vid behandling med konc. saltsyra under amoniakafspjälkning öfverföras i β-ketonitriler[2].

Mycket bekvämare synes det förfarande vara, som af Gabriel och Eschenbach[3] användts för framställning af cyanacetofenon. De erhöllo nämligen denna förening med lätthet genom behandling af β-halogen-substituerad acetofenon med cyankalium i vatten-alkohollösning. Försök att tillämpa denna metod för framställning af cyanaceton[4] har visserligen gifvit ett tvifvelaktigt resultat[5], hvilket dock kan förklaras af

[1] J. pr. [2] **38**, 336 (1888); **39**, 190 (1889); **52**, 83, 102, 104 (1895); **78**, 497 (1908).

[2] Hanriot, Bouveault, Bl. [3] I, 170, 548 (1889); Wache, J. pr. [2] **39**, 245 (1889); Bouveault, Bl. [3] **4**, 635 (1890); C. r. **111**, 531 (1890); jfr Moureu, Lazennec, C. r., **144**, 491 (1907).

[3] B. **30**, 1129 (1897).

[4] Matthews, Hodgkinson, B. **15**, 2679 (1882).

[5] Jfr James, A. **231**, 232 (1885).

denna förenings obeständighet, i det den redan vid lindrig uppvärmning polymeriseras[1]. Sedan en del af föreliggande arbete redan blifvit publiceradt, har jag emellertid funnit, att Louis Henry[2] och L. van Reymenant[3] medels denna metod erhållit tvenne alifatiska β-ketonitriler, propionylacetonitril och α-acetylproprionitril.

Utgående från motsvarande ketoner, har Claisen framställt cyanaceton och cyanacetofenon[4]. Vid kondensation med myrsyreester i närvaro af natriumalkoholat ge dessa natriumsalter af oximetylenketoner, R. CO . CH : CH (ONa), hvilka under olika betingelser bilda isoxazoler jämte mera komplicerade föreningar. Isoxazolerna öfvergå vid inverkan af alkali eller alkoholat i alkalisalter af cyanketoner, R. C. (OMe):CH . CN.

Af dessa metoder blef den första såsom utsiktslös ej pröfvad.

I enlighet med den andra behandlades monobrompinakolin med cyankalium i vatten-alkohollösning. Reaktionen försiggick till synes momentant och under märkbar värmeutveckling enligt följande schema:

$$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,.\,CH_2\,Br + 2\,KCN =$$
$$(CH_3)_3\,C\,.\,C(OK) : CH\,.\,CN + 2\,HCN$$

Af det sålunda bildade kalisaltet erhölls med klorvätesyra ω-cyanpinakolin.

Äfven den af Claisen angifna metoden pröfvades. Fördenskull behandlades den genom kondensation mellan pinakolin och myrsyreester erhållna reaktionsprodukten med mol. mängd hydroxylaminhydroklorid. Härvid erhölls en kristalliserande förening af sammansättningen $C_7H_{13}O_2N$, hvilken hvarken genom behandling med alkoholiskt kali eller natriumalkoholat kunde öfverföras i cyanpinakolin.

---

[1] Claisen, Lanzendörffer, B. **25**, 1787 (1892).
[2] Bull. Acad. roy. Belgique **1900**, 57; C. **1900** I, 1123.
[3] Bull. Acad. roy. Belgique **1900**, 724; C. **1901** I, 96.
[4] B. **24**, 130, 139 (1891); B. **25**, 1787 (1892); B. **42**, 66 (1909).

I klorvätesur lösning gaf reaktionsprodukten däremot en olja, hvilken troligen i analogi med den af Claisen på liknande sätt af aceton erhållna produkten bestod af en blandning af α- och β-tert.-butylisoxazol:

Under det att α-metylisoxazol redan vid rumstemperatur omsätter sig med natriumalkoholat under bildning af natriumcyanaceton, gaf den af mig erhållna oljan först efter längre tids uppvärmning med alkoholiskt natron eller natriumalkoholat i ringa mängd natriumsaltet af en förening, hvilken vid blandningssmältprof visade sig vara identisk med cyanpinakolin.

Gentemot alkali förhåller sig ω-cyanpinakolin som en enbasisk syra och bildar salter, hvilka med tunga metallers saltlösningar gifva färglösa eller svagt färgade fällningar. I öfrigt reagerar den som en typisk karbonylförening. Så adderar den vid lägre temperatur cyanväte under bildning af cyanhydrin, hvarför denna alltid i ringa mängd uppstår som biprodukt vid framställning af cyanpinakolin. Hvarken i vatten-, alkohol- eller eterlösning ger den någon märkbar färgning med järnklorid, ej heller affärgar den alkoholisk bromlösning förrän efter längre tids inverkan. Med hydroxylamin reagerar den, hvarvid sannolikt primärt bildas en oxim, som i analogi med oximerna af cyanaceton, cyanacetofenon och propionylpropionitril[1] omlagras i tert.-butyliminodihydroisoxazol

Såsom nitril kan den genom behandling med konc. svafvelsyra öfverföras i motsvarande amid $(CH_3)_3 C . CO . CH_2 . CO NH_2$

[1] Burns, J. pr. [2] **47**, 120 (1893); Hanriot, Bl. [3] **5**, 774 (1891).

och ger med klorväte och abs. alkohol hydroklorid af pivalylacetiminoeter.

$$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,C\begin{matrix}NH\,.\,HCl\\ OC_2H_5\end{matrix}$$

För *framställning* af ω-cyanpinakolin försättes en lösning af monobrompinakolin i 2 delar alkohol under afkylning med kallt vatten i små portioner med något mer än 2 mol. cyankalium i 1,5—2 delar vatten. Härvid uppstår genast en fällning bestående af brom- jämte något cyankalium. Reaktionsblandningen omskakas en stund, tills den börjar antaga en brungul färg, hvarefter fällningen hastigt affiltreras och tvättas med något alkohol. Filtratet afdunstas därefter hastigast möjligt på vattenbad under omrörning, tills all alkohol blifvit aflägsnad. Återstoden stelnar vid afkylning till en kristallmassa, hvarur kaliumsaltet $(CH_3)_3\,C\,.\,C\,(OK) : CH\,.\,CN$ kan erhållas såsom färglösa kristallfjäll genom omkristallisation ur ättikester. För framställning af den fria nitrilen löses den varma återstoden i en lika volym vatten, filtreras, afkyles och försättes med öfverskott af saltsyra. Härvid utfaller en ljusgul kristallmassa, som renas genom omkristallisation ur eter eller ligroin. Utbytet uppgår till 60—80 % af det beräknade.

Cyanpinakolin är mycket lättlöslig i bensol och varm alkohol, tämligen svårlöslig i kall eter. I kallt vatten löser den sig föga, däremot ganska lätt i kokande vatten, liksom äfven i varm ligroin. Den kristalliserar i färglösa, välutbildade, ofta flera centimeter långa kristaller. Den är utan sönderdelning flyktig med vattenånga och smälter långsamt men skarpt vid 68°—68,5°.

Analys: 1) 0,1823 gr. substans gaf 0,4473 gr. CO_2 och 0,1510 gr. H_2O.

2) 0,1716 gr. substans gaf 17,5 cm^3 kväfgas vid 21° och 772 mm. tryck.

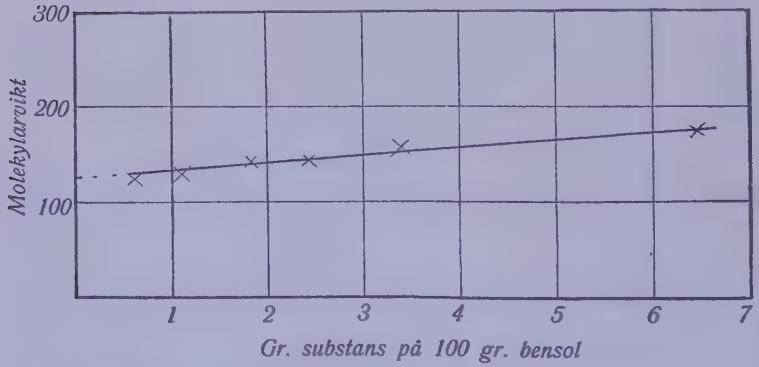
3) 0,1730 gr. substans gaf 17,0 cm^3 kväfgas vid 15,5° och 748 mm. tryck.

	Ber. för $C_7 H_{11} ON$	Funnet I	Funnet II	Funnet III
C	67,1	66,9	—	—
H	8,9	9,3	—	—
N	11,2	—	11,7	11,4

Molekylarviktsbestämning i bensol utfördes enligt den kryoskopiska metoden, hvarvid erhölls följande resultat:

(Mol. depr. för bensol = 50)

Gr. substans på 100 gr. bensol	Fryspunkts-nedsättning	Mol.-vikt. Funnen	Ber. för $C_7 H_{11} ON$
0,62	0,250	124,1	125
1,11	0,428	129,6	
1,83	0,647	141,5	
2,42	0,839	144,1	
3,40	1,079	157,7	
6,45	1,839	175,3	



Som häraf synes, erhölls i mycket utspädd lösning den beräknade molekylarvikten. Vid stigande koncentration iakttogos rel. allt mindre fryspunktsnedsättning, troligen beroende på association.

En vattenlösning af cyanpinakolins kaliumsalt ger med silfvernitrat en hvit fällning af sammansättningen $C_7 H_{10} ON Ag$.

Analys: 0,2955 gr. substans gaf 0,1374 gr. silfver.

	Ber. för $C_7 H_{10} ON Ag$	Funnet
Ag	46,52	46,50

Inverkan af hydroxylaminhydroklorid på natrium-oximetylenpinakolin.

Vid kondensation af ketoner af typerna $R . CO . CH_3$ och $R . CO . CH_2R'$ med myrsyreester vid närvaro af natrium eller natriumalkoholat bildas, som genom förnämligast Claisens[1] undersökningar framgått, natriumföreningar af oximetylenketoner: $R . CO . CH_2 : CH (O Na)$ och $R . CO . CH R' : CH (O Na)$.

En homolog förening, natriumoximetylenpinakolin, erhöll jag genom kondensation af pinakolin och myrsyreester i eterlösning, försatt med beräknad mängd natrium och därmed lika vikt absolut alkohol. Den starkt afkylda reaktionsblandningen fick stå ett dygn samt befriades därefter från eter genom afdunstning i vakuum. Det kvarblifna gulröda saltet tvättades med något ligroin. Utbyte omkring 50 % råprodukt. Saltets med svafvelsyra surgjorda lösning gaf med järnklorid en stark violett färg. Den i lösningen befintliga oximetylenketonen isolerades ej.

Konc. vattenlösningar af saltet och ekvivalent mängd hydroxylaminhydroklorid gåfvo vid sammanblandning en snart stelnande olja. Omkristalliserades ur ligroin. Smpt 87^0—$87,5^0$.

Analys: 1) 0,1946 gr. substans gaf 0,4153 gr. CO_2 och 0,1634 gr. H_2O.

2) 0,1867 gr. substans gaf 16,0 cm^3 kväfve vid $14,5^0$ och 750 mm. tryck.

	Ber. för $C_7H_{13}O_2N$	Funnet I	Funnet II
C	58,7	58,2	—
H	9,2	9,4	—
N	9,8	—	10,0

[1] B. **21**, 1144 (1888); **22**, 3273 (1889); **25**, 1780 (1892); A. **281**, 306 (1894).

Föreningen har sålunda en sammansättning motsvarande en monoxim. En alkohollösning af densamma färgas af järnklorid grön.

Natriumoximetylenaceton ger vid liknande behandling en förening $C_8 H_{13} O_3 N_3$, uppkommen af 2 mol. oximetylenketon och 3 mol. hydroxylamin. Natriumoximetylenacetofenon åter ger dels en analog »seskvioxim», dels en monoxim. Den af mig erhållna föreningen skulle sålunda motsvara den sistnämnda, men ger dock i motsats till denna ej med natriumalkoholat någon cyanketon.

Liksom oximetylenaceton ger oximetylenpinakolin i starkt klorvätehaltig lösning en olja. Denna, som sannolikt utgör en blandning af α- och γ-tert.-butylisoxazolon, reagerade dock ej med natriumalkoholat vid vanlig temperatur. Vid uppvärmning på vattenbad däremot sönderdelades den under afspaltning af ammoniak samt bildning af natriumcyanpinakolin.

ω-Cyanpinakolincyanhydrin.

2.2-Dimetyl-3-cyanpentanol-(3)-nitril-(5).

$$(CH_3)_3 . C . \underset{CN}{\overset{OH}{C}} . CH_2 . CN .$$

Låter man den för framställning af cyanpinakolin efter afdunstning af alkohol och utspädning med vatten erhållna lösningen stå en stund vid vanlig temperatur, erhåller man efter surgörning med saltsyra föga eller ingen cyanpinakolin. Genom eterutskakning af vattenlösningen erhölls ur denna en af ytterst små kristaller bestående substans, som, renad genom lösning i bensol och fällning med ligroin, smälte vid 80—85° efter föregående sintring. Vid behandling af cyanpinakolin i eter med torrt klorväte samt med konc. saltsyra i närvaro af cyankalium erhölls en kristallmassa, som hufvudsakligen bestod

af cyanpinakolin och smälte oklart vid 50—55°. Det bästa utbytet af den nya föreningen erhölls medels följande förfarande.

Cyanpinakolin löstes i vatten, innehållande 1 mol. cyankalium. Lösningen fick stå två dygn vid vanlig temperatur, hvarefter den surgjordes med saltsyra, filtrerades och skakades med eter. Den ur eterlösningen erhållna kristallmassan löstes i kall bensol, hvarefter fälldes med ligroin. Efter upprepade utfällningar erhölls substansen fullt ren. Den smälter vid hastig uppvärmning efter föregående sintring vid 85°. Den är lättlöslig i bensol, olöslig i ligroin. I kallt vatten är den ganska lättlöslig. I varmt vatten åter sönderdelas den under utveckling af cyanväte, hvarför ur den afkylda lösningen utkristalliserar ren cyanpinakolin.

Föreningen är ytterst lättlöslig i varm eter, något svårlösligare i kall, men kan dock ej omkristalliseras ur detta lösningsmedel. Vid uppvärmning i eterlösning afgifver nämligen substansen cyanväte, hvarför den utkristalliserade massan kommer att innehålla alltmera af den svårlösligare cyanpinakolinen. Uppvärmes den en stund på vattenbad till smältning, afgifver den allt cyanväte och återstoden är nästan ren cyanpinakolin med smältpunkten 67—68°.

Äfven vid vanlig temperatur afgifver den långsamt cyanväte. Ett preparat, som öfver sommaren förvarats i exsickator, smälte vid 68,5—70°. Under sådana förhållanden är det förklarligt, att smältpunkten blir synnerligen oskarp och beroende på den tid, substansen uppvärmts. Samma förhållanden torde vara orsak till det något låga värde, som erhölls vid kväfvebestämning.

Analys: 0,2430 gr. substans gaf 37,7 cm³ kväfgas vid 14° och 745 mm. tryck.

	Ber. för $C_8H_{12}ON_2$	Funnet
N	18,4	18,1

Vid tillsättning af silfvernitrat i öfverskott till utspädd vattenlösning af en uppvägd mängd substans inträdde ingen grumling. Däremot uppstod genast en ringa fällning efter tillsättning af några droppar salpetersyra. Som fällningen efter en stund ej märkbart tilltagit, uppvärmdes lösningen försiktigt i kolf på vattenbad cirka 1 timme. Den härvid uppkomna cyansilfverfällningen filtrerades, tvättades med vatten och alkohol, torkades och vägdes.

Analys: 0,1610 gr. substans gaf 0,1406 gr. Ag CN, som efter glödgning efterlämnade 0,1135 gr. Ag (ber. 0,1133).

	Ber. afgifva $C_8 H_{11} O N_2$	Funnet
H CN	17,8 %	17,7 %
[N	9,2 %	9,2 %]

Cyanpinakolin har sålunda adderat en mol. cyanväte. Den sålunda bildade cyanpinakolincyanhydrinen har emellertid cyanvätet synnerligen löst bundet och öfverensstämmer häri med pinakolincyanhydrin.[1] Den låter sig ej heller, liksom den sistnämnda, förtvålas till motsvarande oxisyra.

Inverkan af hydroxylamin på cyanpinakolin.

(3–Tert.-butyl–5– imino–4.5–dihydroisoxazol.)

En lösning af cyanpinakolin i 4 delar isättika försattes med beräknade mängder pulvriserad hydroxylaminklorhydrat och natriumacetat, och blandningen uppvärmdes på vattenbad, tills allt gått i lösning. Efter ett par dagar utspäddes med mycket vatten och utskakades med eter. Eterlösningen skakades med utspädd natriumkarbonatlösning. Efter torkning och afdestillering af etern erhölls så en gul olja. I de försök, som utfördes med utspädd alkohol som lösningsmedel, var produkten dessutom alltid uppblandad med kristaller af oförändrad

[1] Carlinfanti, G. **27** II, 387 (1897); Henry, C. r. **143**, 20 (1906).

cyanpinakolin. Försök att genom uppvärmning och afdunstning i vakuumexsickator få oljan att stelna ledde ej till något resultat. Efter 1 1/2 månad hade den dock delvis kristalliserat i stora tunna taflor. Genom afpressning på porslin befriades substansen från vidhäftande olja. För att erhålla substansen fullt ren omkristalliserades densamma ur eter-ligroin, hvilket emellertid blef ett ytterst långvarigt och mödosamt arbete, då föroreningarna till större delen medföljde vid utkristalliseringen. Den rena substansen kristalliserar i färglösa, glänsande, tunna fjäll, som smälta vid 93—93,5°.

Analys: 0,1974 gr. substans gaf 34,3 cm³ kväfgas vid 18° och 749 mm. barometerstånd.

	Ber. för $C_7 H_{12} O N_2$	Funnet
N	20,0	20,1

Föreningen är ytterst lättlöslig i eter, metyl-, etyl- och propylalkohol, ättiksyreamyl- och etyl-ester, bensol, aceton och kloroform, men olöslig i vatten och ligroin. En lösning af kroppen i abs. eter efterlämnar vid långsam afdunstning en seg, svagt gul olja, som först efter längre tid delvis kristalliserar, hvilket möjligen kan bero på att i lösningen bildas en isomer förening. I saltsyra löser den sig lätt och utfälles ur lösningen af alkali. Vid uppvärmning med saltsyra kunde ej återbildning af cyanpinakolin iakttagas. I utspädd alkalilösning är den olöslig. Den besitter en med tert.-butylisoxazolon öfverensstämmande lukt. Af brist på material kunde jag ej närmare undersöka föreningen. Då den emellertid i allt synes öfverensstämma särskildt med iminometyletylisoxazol (först framställd af Hanriot genom inverkan af hydroxylamin på propionylpropionitril[1]), samt äfven med

[1] Hanriot, Bl. [3] **5**, 773 (1891).

metyl- och fenyl-iminoisoxazol[1], torde föreningen böra tillskrifvas en likartad konstitution och alltså anses vara

3-tert.-butyl-5-imino-4.5-dihydroisoxazol[2]

$$(CH_3)_3C.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.CH_2.\underset{\underset{O}{|}}{C}:NH$$

Hydroklorid af pivalylacetiminoetyleter.

2.2-Dimetyl-5-iminopentanol-(5)-on-(3)-etyleter.

$$(CH_3)_3C.CO.CH_2.C\begin{cases}NH.HCl\\OC_2H_5\end{cases}$$

Inledes torrt klorväte till nära mättning och under kylning i en blandning af cyanpinakolin (1 mol.), absolut alkohol (1,5 mol.) och absolut eter (cirka 5 delar), går snart förut olöst substans i lösning. Får lösningen stå några dagar skyddad för fuktighet, afsätter sig den bildade hydrokloriden i stora, praktfulla prismor. Lösningen afdekanteras, och kristallerna afpressas efter tvättning med abs. eter. Utbyte cirka 70 % af det beräknade. Ur eterlösningen erhålles efter afdunstning i vakuum, jämte ytterligare något iminoeterhydroklorid, oförändrad cyanpinakolin, som lätt renas genom tvättning med kallt vatten.

Användes bensol som lösningsmedel i st. f. eter, utfaller hydrokloriden först efter tillsats af eter som en finkristallinisk fällning. Efter omkristallisering ur bensol smälter substansen vid 129—130° under stark gasutveckling.

Analys: 0,2371 gr. substans gaf 0,4536 gr. CO_2, 0,1854 gr. H_2O och 0,1648 gr. AgCl.

	Ber. för $C_9H_{18}O_2NCl$	Funnet
C	52,0	52,2
H	8,7	8,7
Cl	17,1	17,2

[1] Burns, J. pr. [2] **47**, 120 (1893).

[2] Jmfr. dock Moureu, Lazennec, Bl. [4] I, 1083 (1897).

Föreningens alkohollösning färgas af järnklorid gulgrön. I kallt vatten löser den sig lätt. Efter en kort stund grumlas dock lösningen. Härvid sönderdelas den vid rumstemperatur långsamt, vid uppvärmning hastigt, under bildning af *pivalylättikester*.

Pivalylacetiminoetyleter.

2.2–Dimetyl–5–iminopentanol–(5)–on–(3)–etyleter.

$$(CH_3)_3C.CO.CH_2.C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Den fria iminoetern erhålles lätt, om man till en afkyld, klar vattenlösning af hydrokloriden sätter utspädd sodalösning, tills kolsyreutvecklingen upphört. Iminoetern utfaller härvid som en snart stelnande olja. Efter omkristallisering ur eter smälter den vid 58—59°.

Samma kropp erhölls som hufvudprodukt vid försök att genom inverkan af ammoniak på hydrokloriden framställa motsvarande amidin.

Iminoetern är mycket lättlöslig i kloroform, alkohol, eter och aceton. Den besitter en intensiv, om pivalylättikester påminnande lukt.

Analys: 0,2392 gr. substans gaf 0,5514 gr. CO_2 och 0,2189 gr. H_2O.

	Ber. för $C_9H_{17}O_2N$	Funnet
C	63,1	62,9
H	10,0	10,2

Pivalylättiksyreamid.

2.2–Dimetylpentanon–(3)–amid–(5).

$$(CH_3)_3C.CO.CH_2.CONH_2$$

Pivalylacetiminoeterhydroklorid uppvärmdes i svafvelsyrebad till smältning (cirka 130°), hvarvid den sönderdelas under

afgifvande af etylklorid. Den lätt stelnande återstoden, pivalylacetamid, omkristalliserades ur bensol.

Amiden är lättlöslig i vatten och varm bensol, svårlöslig i eter. Ur bensol kristalliserar den i stora, glänsande taflor och smälter vid 96—96,5°.

Analys: 0,1850 gr. substans gaf 0,4013 gr. CO_2 och 0,1566 gr. H_2O.

	Ber. för $C_7H_{13}O_2N$	Funnet
C	58,7	59,1
H	9,1	9,5

Samma förening erhålles, om en lösning af cyanpinakolin i konc. svafvelsyra (eller saltsyra) efter några dagar försättes med isvatten och extraheras med eter. Den bildas äfven vid inverkan af ammoniak på pivalylättikester vid högre temperatur.

II.

Pivalylättikester och dess derivat.

Allmän del.

Prototypen för β-ketonsyreestrarna, acetättikester, är, som förut nämnts, den af dylika föreningar bäst kända. Dels utgör den det mäst studerade och viktigaste exemplet på keto-enol-desmotropi, dels har den en stor betydelse för syntetiska ändamål.

Frågan om acetättikester skulle tillskrifvas keto- eller enol-struktur eller anses utgöra en i jämvikt varande (allelotrop) blandning af två sådana kroppar, har varit en stridsfråga intill den allra senaste tiden. Numera synes denna fråga fått en slutgiltig lösning, sedan det lyckats Knorr[1] och Kurt Meyer[2] att isolera de båda desmotropa formerna och den senare funnit en i noggrannhet hitintills oöfverträffad metod att i blandning bestämma mängden enol[3]. Metoden stöder sig på den iakttagelsen, att enoler i motsats mot ketoner reagera momentant med brom. I icke dissocierande lösningsmedel sker äfven bromeringen af ketoner mycket hastigt, beroende på föregående enolisering, hvilken i dylika lösningsmedel katalyseras af vid reaktionen uppkommet brom-

[1] Knorr, Rothe, Averbeck, B. 44, 1138 (1911).

[2] Kurt Meyer, A. **380**, 231 (1911); B. **47**, 839 (1914).

[3] Kurt Meyer, A. **380**, 216 (1911); Kurt Meyer, Kappelmeier, B. **44**, 2718 (1911).

väte[1]. Detta står ock i full öfverensstämmelse med af mig tidigare vunnen erfarenhet vid bromering af pinakolin.

Som bekant har Meyer medels den nämnda metoden påvisat, att acetättikester i jämvikt vid frånvaro af lösningsmedel innehåller 7,4% enol[2]. Nyss destillerad ester har betydligt större enolhalt (ända upp till 40%). I olika lösningsmedel förskjutes jämvikten. I omkring 1% vatten- och hexanlösningar är estern enoliserad till 0,4 och omkring 50% resp.

Pivalylättikester, hvars konstitution i enlighet med framställningssättet borde vara $(CH_3)_3$ C. CO. CH_2. CO OC_2 H_5, ger alla de reaktioner, som tillkomma en enol. Så erhålles med järnklorid en stark färgreaktion. Med natrium reagerar den under bildning af en natriumförening och affärgar brom i alkohollösning momentant.

För jämförelse bestämdes enolhalten enligt Meyers metod. Jämviktsestern gaf härvid värdet 22%. Nyss destillerad ester innehöll 35% enol, efter 19 timmar blott 25%. I utspädda lösningar i vatten och ligroin (kpt 65—68°) hade jämvikten ändrats till resp. 13 och 38%.

Pivalylättikester är sålunda betydligt starkare enoliserad än acetättikester. Jämvikten förskjutes vid destillation och i lösning i samma riktning som för den sistnämnda.

De syntetiska reaktioner, vid hvilka acetättikester kommer till användning[3], kunna indelas i några få hufvudgrupper.

En af de viktigaste af dessa utgör omsättningen mellan acetättikesters metallföreningar och halogenföreningar (eller halogen). Härvid uppstår i regel α-substituerade derivat, hvilka genom att underkastas den för β-ketonsyreestrar karaktäristiska keton- och syrespjälkningen ge upphof till nya föreningar.

[1] Jmfr. Lapworth, Soc. **85**, 30 (1904); Kurt Meyer, A. **380**, 213 (1911).
[2] Kurt Meyer, A. **380**, 222 (1911); Kurt Meyer, Willson, B. **47**, 837 (1914).
[3] Teoret. öfver reaktionsförloppen se Kurt Meyer, A. **398**, 49 (1913).

I andra fall kopplas karbonylgruppens kolatom vid andra atomgrupper, hvarvid antingen addition till karbonylgruppen inträder eller ock kondensation (särskilt med kväfvehaltiga kroppar) under vattenafspjälkning.

Vid metylengruppen kan dessutom kondensation ske med aldehyder, salpetersyrlighet m. fl. syrehaltiga kroppar.

Karbalkoxylgruppen åter reagerar som vid andra syreestrar. Inträder härvid samtidigt kondensation med karbonyl- eller metylengruppen uppstår heterocykliska föreningar.

Pivalylättikester reagerar i allmänhet på samma sätt som acetättikester, dock alltid betydligt trögare. Detta torde i allmänhet få tillskrifvas steriskt hinder som följd af anhopningen af metylgrupper.

I många fall träder denna inverkan tydligt i dagen. Så t. ex. försiggår omsättningen mellan natriumpivalylättikester och halogenföreningar ganska glatt så länge det är fråga om införande af *en* organisk radikal i st. f. metylengruppens ena väteatom. Substitution af den andra väteatomen synes däremot stöta på starkt hinder. Metyleringen af metylpivalylättikester kan nämligen endast slutföras efter längre tids kokning med mycket stort öfverskott af metyljodid.

Äfven kondensationer mellan pivalylättikesters karbonylgrupp och kväfvehaltiga föreningar, såsom hydroxylamin och fenylhydrazin, förlöpa ganska glatt. Metylpivalylättikester däremot reagerar med den sistnämnda substansen betydligt trögare, och af pentametylacetättikester kunde jag med dessa reagens ej erhålla något derivat i rent tillstånd.

En annan kväfvehaltig förening, nämligen urinämne, reagerar åter redan med acetättikester trögt, med pivalylättikester tillsynes icke alls.

Att de typiska karbonylreaktionerna, addition af cyanväte och natriumbisulfit, ej kunde realiseras med pivalylättikester är ej förvånansvärdt, om man tar i betraktande pina-

kolins förhållande till nämnda reagens. Pinakolincyanhydrin[1] är nämligen liksom den förut (sid. 14) beskrifna cyanpinakolincyanhydrinen en mycket obeständig förening, som lätt sönderfaller i sina komponenter, och natriumbisulfit upptages af pinakolin i ytterst ringa mängd[2].

I sammanhang med tvenne andra reaktioner, som gifvit negativt resultat, synes mig de förut nämnda vara af intresse. Det lyckades mig nämligen hvarken att framställa β-etoxi- eller β-acetoxi-trimetylkrotonsyreester.

De ifrågavarande reaktionernas förlopp kunna formuleras som en addition till karbonylgruppen:

I.[3] $$\begin{array}{l} -CH_2 \\ \quad\ \ \rangle C{:}O \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \dot{C}.N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -CH_2 \quad OH \\ \quad\ \ \rangle C \langle \\ \qquad\quad CN \end{array}$$

II. $$\begin{array}{l} -CH_2 \\ \quad\ \ \rangle C{:}O \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ SO \langle \\ ONa \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -CH_2 \quad OH \\ \quad\ \ \rangle C \langle \\ \qquad\quad O.SO.ONa \end{array}$$

III.[4] $$\begin{array}{l} -CH_2 \\ \quad\ \ \rangle C{:}O \end{array} + \begin{array}{c} C_2H_5O \\ C_2H_5O\,CH.OC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -CH_2 \quad OC_2H_5 \\ \quad\ \ \rangle C \langle \\ \qquad\quad OC_2H_5 \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} -CH \\ \quad\ \ \rangle\!\!\rangle C.OC_2H_5 \end{array}$$

IV.[5] $$\begin{array}{l} -CH_2 \\ \quad\ \ \rangle C{:}O \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ \dot{C}O.CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} -CH_2 \quad Cl \\ \quad\ \ \rangle C \langle \\ \qquad\quad O.CO.CH_3 \end{array} \rightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} -CH \\ \quad\ \ \rangle\!\!\rangle CO.CO.CH_3 \end{array}$$

---

[1] Carlinfanti, G. **27** II, 387 (1897).
[2] Stewart, Soc. **87**, 185 (1905).
[3] Jmfr. Lapworth, Soc. **83**, 1000 (1913).
[4] Claisen, B. **29**, 1006 (1896).
[5] Kurt Meyer, A. **398**, 62 (1913).

En egenskap, som synes vara en följd af anhopningen af metylgrupper, är den ökade lösligheten i organiska lösningsmedel hos derivaten af pivalylättikester i jämförelse med sådana af acetättikester. Särskildt tydligt framträder detta vid jämförelse mellan natriumföreningarna af acetättikester, pivalylättikester och metylpivalylättikester. Den förstnämnda är nämligen föga löslig i eter, den andra lättlöslig i eter och bensol men olöslig i ligroin, den sistnämnda är äfven i ligroin lättlöslig.

En annan egendomlighet inträder med afseende på smältpunkterna. Förut var man af den åsikten, att anhopning af metylgrupper skulle förorsaka höjning af smältpunkten[1]. Som synes af nedanstående tabell, som upptager smältpunkterna för af mig framställda derivat af pivalylättikester jämte motsvarande af acetättikester, gäller ofvannämnda regel blott till en del och endast så länge de sistnämnda derivatens smältpunkt understiga ungefär 100°. Ligga dessa substansers smältpunkt högre, sjunker den i regel vid införande af tert.-butyl i st. f. metyl. Det enda undantaget härifrån, tetrametyloktandioxim, afviker äfven i fråga om lösligheten från öfriga derivat.

[1] Jmfr. Meyer, Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Band I, Teil I, sid. 244.

Acetättikesterderivat.	Smpt	Pivalylättikesterderivat.	Smpt
Acetättiksyra	flyt.	Pivalylättiksyra	47—49°
Cyanaceton	flyt.	Cyanpinakolin	68—68,5°
Metylacetättiksyra	flyt.	Metylpivalylättiksyra	100—101°
Acetonylaceton	-9°	Tetrametyloktandion	25°
Mjölksyra	18°	Trimetyletyliden-mjölksyra	87—88°
Lävulinsyra	37,2°	Trimetyllävulinsyra	66,5—68°
β-Oxismörsyra	45,5—48°	Trimetyl-β-oxismörsyra	81—82°
Acetättiksyreamid	54°	Pivalylättiksyreamid	96—96,5°
Isonitrosoacetättikester	56°	Isonitrosopivalylättik-ester	92—92,5°
Diacetbärnstensyre-ester (γ)	68°	Dipivalylbärnstensyre-ester	74—75,5°
Acetättiksyreanilid	85°	Pivalylättiksyreanilid[1]	83°
Isokarbopyrotritarsyre-ester	110°	Hexametylisokarbopy-rotritarsyreester	100—102°
Acetylkumarin	123—124°	Pivalylkumarin	89,5—90°
Ftalimidaceton	124°	Ftalimidpinakolin[2]	102°
Fenylmetylpyrazolon	127°	Fenyltert.-butylpyra-zolon	111°
Fenyldimetylpyrazolon	127—132°	Fenyltert.-butylmetyl-pyrazolon	115°
Acetättikester-semikar-bazon	129°	Pivalylättikester-semi-karbazon	117°
Fenacylacetättiksyra	130—140°	Fenacylpivalylättiksyra	108,5°
Metylisoxazolon	169—170°	Tert.-butylisoxazolon	106—107°
Acetyl-5-nitrokumarin[3]	194—195° (oskarpt)	Pivalyl-5-nitrokumarin	157—158°
Acetonylacetondioxim	134—135°	Tetrametyloktandioxim	265°

[1] Jmfr om pivalylättiksyreanilid, Spec. delen.

[2] Widman, Wahlberg, B. **44**, 2070 (1911).

[3] Af mig framställd af acetättikester och 5-nitrosalicylaldehyd.

Speciel del.

Pivalylättikester.

2.2-Dimetylpentanon-(3)-syre-(5)-etylester.

$$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOC_2\,H_5.$$

Estern erhölls vid lindrig uppvärmning af en vattenlösning af pivalylacetiminoetyleter som en färglös, lättflytande olja. Efter rektificering i vakuum är substansen fullt ren. Kpt_{15} 96—97°. Sp. v. $18°/4°$ 0,967.

Analys: 0,1093 gr. substans gaf 0,2508 gr. CO_2 och 0,0918 gr. H_2O.

Ber. för $C_9\,H_{16}\,O_3$		Funnet
C	62,7	62,6
H	0,4	9,4

Pivalylättikester besitter en om den fria pivalylacetiminoetern erinrande, genomträngande, starkt vidhäftande lukt, i större utspädning synnerligen obehaglig. Någon likhet med den kamferartade lukt, som dess flyktigare derivat, särskildt α-substituerade, besitta, förefinnes icke. I alkali löser den sig tämligen lätt. Af järnklorid färgas den starkt brunröd till violett.

Titrering på enol enl. Kurt Meyer gaf följande resultat:

Strax förut destillerad ester gaf 32,9 % enol. (1,0584 gr. substans, 42,7 cm^3 0,095-n tiosulfatl.).

Efter 19 timmar gaf samma preparat 25,1 % enol. (0,8124 gr. substans, 24,9 cm^3 0,095-n tiosulfatl.).

Ett flera månader gammalt preparat gaf 22,1 % och 22,2 % enol. (0,4996 gr. och 0,4633 gr. subst., 13,5 och 12,6 cm^3 0,095-n tiosulfatl.).

I vatten löser sig estern i ringa mängd och mycket långsamt. En lösning, innehållande omkring $^1/_2$ % pivalylättikester, gaf efter 5 dagar 13 % enol. (0,4540 gr. subst., 7,2 cm³ 0,095-n tiosulfatl.).

En lösning i ligroin (kpt 65°), fem dagar gammal, innehållande 1,2 % pivalylättikester, gaf värdet 38 % enol. (0,3746 gr. subst., 17,3 cm³ 0,095-n tiosulfatl.).

Pivalylättikester synes sålunda vara starkare enoliserad än acetättikester. I lösning förskjutes jämvikten i samma riktning. Acetättikester innehåller nämligen enligt Kurt Meyer 7,4 %, i 1 % vattenlösning 0,4 % och i 1 % hexanlösning 50 % enol.

Med natrium omsätter sig pivalylättikester häftigt under vätgasutveckling. För *framställning af natriumföreningen* sattes pivalylättikester i små portioner och under afkylning till något mer än beräknad mängd natrium i abs. eter. Då all ester blifvit tillsatt och gasutvecklingen nästan fullständigt upphört, värmdes blandningen någon minut på vattenbad. Den så erhållna eterlösningen af natriumpivalylättikester dekanterades från olöst natrium och användes därefter för synteser. Efter afdunstning i vakuumexsickator efterlämnade lösningen en om intorkad kollodium påminnande färglös massa, som med lätthet löste sig i eter och bensol, men ej i ligroin.

Analys:

0,3482 gr. substans gaf 0,1354 gr. Na_2SO_4.

Ber. för	Funnet
$C_9H_{15}O_3Na$	
Na 11,9	12,6

Kopparsaltet sökte jag förgäfves framställa genom behandling af pivalylättikester med ammoniakalisk kopparsaltlösning eller kopparacetat. Efter tillsättning af natriumpivalylättikester i abs. eter till beräknad mängd kopparklorid, löst i minsta mängd abs. alkohol, och afsugning af klornatrium,

erhölls en mörkgrön lösning. I luft grumlas lösningen hastigt. Den härvid uppkomna fällningen synes hufvudsakligen bestå af basiskt kopparkarbonat. Efter afdunstning af lösningen erhölls en mörkgrön, seg massa, som ej kunde bringas att kristallisera.

Ekvivalenta mängder järnklorid och natriumpivalylättikester i abs. eter gaf en ogenomskinligt brunröd lösning af *ferripivalylättikester*. Lösningen efterlämnade en hartsliknande massa, som löste sig i vatten och alkohol med brunröd färg. Tillsats af järnklorid till dessa lösningar gaf den för pivalylättikester karaktäristiska vinröda färgen.

Pivalylättiksyra.

2.2-Dimetylpentanon-(3)-syra-(5).

$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOH$

För framställning af syran upplöstes pivalylättikester i 1,5 mol. 3-procentig kalilut. Sedan lösningen stått två dagar vid låg temperatur, surgjordes med svafvelsyra och utskakades med eter.

Eterlösningen efterlämnade en tjockflytande vätska, som kristalliserade långsamt i vakuumexsickator. Vid längre tids förvaring blir substansen åter flytande. Efter omkristallisering ur ligroin smälter den vid 47—49° utan märkbar koldioxidutveckling. Omkring 100° sönderdelas dock smältan i pinakolin och koldioxid.

I vatten löser sig pivalylättiksyran mycket långsamt, eljest är den lätt löslig i vatten och särskildt i bensol. Af eter erfordras endast ångorna från en eterflaska för att få den flytande.

Af järnklorid färgas den i lösning violett.

Vid titrering med fenolftalein som indikator förhöll den sig som en svag enbasisk syra.

Analys:

0,2368 gr. substans gaf 0,5050 gr. CO_2 och 0,1827 gr. H_2O.

	Ber. för	Funnet
	$C_7 H_{12} O_3$	
C	58,3	58,2
H	8,4	8,6

Omsättningar af natriumpivalylättikester med halogen och halogenföreningar.

Metylpivalylättikester.

2.2.4-Trimetylpentanon-(3)-syre-(5)-etylester.

$(CH_3)_3 C. C O. CH (CH_3). C O O C_2 H_5$

Denna förening framställdes till en början genom kokning af pivalylättikester med beräknad mängd natriumalkoholat och öfverskott af metyljodid i alkohollösning[1]. En renare produkt erhålles genom kokning af natriumpivalylättikester med något mer än beräknad mängd metyljodid i eterlösning cirka 4 timmar. Sedan jodnatrium bortskaffats med vatten och etern efter torkning afdestillerats, återstår en nästan färglös vätska med kamferartad lukt, som rektificeras i vakuum. Kpt_{15} 93—94°.

Sp. v. $18°/4°$ 0,955.

Analys:

0,1180 gr. substans gaf 0,2782 gr. CO_2 och 0,1050 gr. H_2O.

	Ber. för	Funnet
	$C_{10} H_{18} O_3$	
C	64,5	64,8
H	9,7	9,7

Metylpivalylättikester färgas ej märkbart af järnklorid, ej heller affärgar den alkoholisk bromlösning förrän efter längre tids uppvärmning.

[1] B. **44**, 2073 (1911).

Titrering på enol enligt KURT MEYERS metod gaf 0,2% enol. (0,6501 gr. substans, 0,14 cm³ 0,095-n tiosulfatl.).

Felet vid bestämningen är säkerligen större än detta värde. Äfven lösningar af estern i olika lösningsmedel visade ej efter kokning eller längre tids förvaring några tecken tydande på enolisering. Metylpivalylättikester synes därför vara en utpräglad keton.

Med natrium omsätter den sig i abs. eter under vätgasutveckling, dock är reaktionen ej så liflig, som vid pivalylättikester. Den uppkomna föreningen erhålles som ett om kollodiumhinnor påminnande skum vid eterlösningens afdunstning i vakuumexsickator. Föreningen är egendomligt nog mycket lättlöslig såväl i bensol som i ligroin. Saltet sönderfaller lätt i fuktig luft. Utsättes lösningar af detsamma i eter eller ligroin för inverkan af fuktig luft, uppstår i det sistnämnda lösningsmedlet omedelbart, i det förra långsammare, en flockig natriumrik fällning, troligen hufvudsakligen bestående af natriumhydrat eller alkoholat samt salt af metylpivalylättiksyra. Under sådana förhållanden var det mig omöjligt att erhålla föreningen något så när analysren.

Metylpivalylättiksyra.

2.2.4-Trimetylpentanon -(3)-syra-(5).

$(CH_3)_3$ C. CO. CH (CH_3). C O O H.

Metylpivalylättiksyreester löser sig mycket långsamt i alkali. För upplösning i 1,5 mol. 3-procentig kalilut erfordrades 10 timmars omskakning. Afkyles lösningen efter några timmar till begynnande frysning, utfaller syran efter surgörning med svafvelsyra i små glänsande kristallfjäll.

Syran smälter vid 100—101° under sönderdelning i koldioxid och tert.-butyletylketon. Den är mycket lättlöslig i alkohol, eter och varm bensol, svårlöslig i kall bensol och olöslig i ligroin. Dess lösningar färgas ej af järnklorid.

Analys:

0,2419 gr. substans gaf 0,5386 gr. CO_2 och 0,1979 gr. H_2O.

	Ber. för $C_8H_{14}O_3$	Funnet
C	60,7	60,7
H	8,9	9,2

Pentametylacetättikester.

2.2.4.4-Tetrametylpentanon -(3)-syre-(5)-etylester.

$$(CH_3)_3\,C.\,C\,O.\,C\,(CH_3)_2\,C\,O\,O\,C_2\,H_5$$

Natriummetylpivalylättikester omsätter sig mycket trögt med metyljodid. Ännu efter en veckas kokning med öfverskott af metyljodid i eter eller alkohollösning var omsättningen ej fullständig. Bäst erhålles pentametylacetättikestern på följande sätt. En konc. eterlösning af natriummetylpivalylättikester kokades två dagar med cirka 10 mol. metyljodid. Den ännu svagt alkaliskt reagerande lösningen utskakades med vatten och torkades med natriumsulfat, hvarpå eter och metyljodid afdestillerades vid atm. tryck och till slut i vakuum. För bortskaffande af spår metylpivalylättikester behandlades återstoden med natrium i ligroinlösning, filtrerades efter ett par timmar, skakades med vatten, torkades och fraktionerades i vakuum. Kpt_{15} 98,5—99°.

Analys[1] 1:

0,2286 gr. substans gaf 0,5484 gr. CO_2 och 0,2038 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{11}H_{20}O_3$	Funnet
C	65,9	65,4
H	10,1	10,0

[1] Analysens något för låga värden kunna förklaras genom en ringa förorening af metylpivalylättikester. Det analyserade preparatet erhölls genom ett förut (B. **44**, 2075) beskrifvet förfarande, som säkerligen ej gaf fullständigt ren produkt.

Pentametylacetättikester är en starkt kamferartadt luktande vätska. Den färgas ej af järnklorid och angripes ej af natrium vid rumstempetatur.

Det lyckades mig ej att genom förtvålning framställa syran. Efter en veckas behandling med 2% kalilut, försatt med alkohol till lösning, erhölls estern till största delen oförändrad tillbaka vid utspädning med vatten. Ur lösningen isolerades en ytterst ringa mängd sannolikt af sönderdelningsprodukter bestående substans.

Genom ketonspjälkning borde den af *Nef*[1] och *Haller*[2] förut framställda pentametylaceton bildas. För den skull kokades estern (cirka 10 gr.) 6 dagar under återkylning med $^1/_4 - ^1/_2$ af sin vikt utspädd svafvelsyra. Oljan upptogs upprepade gånger med eter, skakades med utspädd natronlut och befriades genom dest. i metallbad af 130—140° från pentametylaceton. Det så erhållna destillatet blef dock ej trots upprepade fraktioneringar fullständigt rent. Utbyte omkring 2 gr.; kpt 126—129°.

Brytningsexp. för natriumljus vid 20° var 1,4026 och sp. v. 0,8180 vid 20° och 0,8135 vid 25°. Molekularrefraktionen sålunda 38,2. Haller erhöll kpt. 133—134° sp. v. vid 25° 0,80536, br. ind. för natriumljus vid 25° 1,40513, sålunda molekularrefraktionen 38,96. Det beräknade värdet är 39,1. Mina värden stämma, som ju var att vänta, icke synnerligen väl.

Af pentametylacetättikester sökte jag dessutom framställa oximen och fenyltert.-butyldimetylpyrazolon.

Vid inverkan af hydroxylamin erhölls en gul olja, som syntes hufvudsakligen bestå af oförändrad ester. Vätskan hade en oerhördt stark kryddlukt, något påminnande om tert.-butylisoxazolon. Jag kunde dock ej ur densamma isolera ens för smältpunktsbestämning tillräcklig mängd fast substans.

---

[1] A. **310**, 323 (1900).
[2] C. r. **150**, 582 (1900).

Genom upphettning af estern till omkring 140° under 8 timmar med fenylhydrazin erhölls en tjockflytande olja, som endast med svårighet kunde bringas att delvis stelna. Vid omkristallisation ur metylalkohol syntes substansen delvis förhartsas och kunde ej erhållas analysren. Smpt 107—108°. I öfverensstämmelse med den förmodade sammansättningen, *fenyltert.-butyldimetylpyrazolon*, var den olöslig i alkali.

Pinakolylpivalylättiksyra.

2.2.7. 7-Tetrametyloktandion -(3. 6)- metylsyra -(4).

$$(CH_3)_3.\,C.\,CO.\,\underset{\displaystyle CO\,OH}{\underset{|}{CH}}.\,CH_2\,CO.\,C\,(CH_3)_3$$

En eterlösning af natriumpivalylättikester sattes till beräknad mängd brompinakolin i samma lösningsmedel. Blandningen började nästan omedelbart att grumlas af bromnatrium Sedan den stått någon tid vid vanlig temperatur, afslutades reaktionen genom några timmars kokning på vattenbad. Ur blandningen bortskaffades bromnatrium och möjligen oomsatt natriumpivalylättikester genom utskakning med vatten. Den med natriumsulfat torkade eterlösningen efterlämnade vid indunstning *pinakolylpivalylättikester*, som rektificerades i vakuum. Kpt_{15} 155,5—156°. Utbyte cirka 60 % af det beräknade.

Den så erhållna estern förtvålades genom skakning under omkring två dagar med 1,5 mol. 3 % kaliumhydratlösning. Härvid återstående spår af olöst substans upptogs med eter. I alkalilösningen upplöst eter afdunstades i vakuum och lösningen kyldes till begynnande frysning. Vid surgörning med utspädd svafvelsyra utföll syran som små glänsande färglösa kristallfjäll. Efter tvättning med kallt vatten, afpressning och en stunds torkning i exsickator är substansen tillräckligt ren. Den smälter vid 61—62° under gasutveckling.

Analys:

0,3010 gr. substans gaf 0,5411 gr. CO_2 och 0,2611 gr. H_2O.

	Ber för $C_{13}H_{22}O_4 \cdot 4H_2O$.	Funnet
C	49,6	49,0
H	9,6	9,7

Vid smältning afgifver den 1 mol. koldioxid:

0,5488 gr. substans uppvärmdes försiktigt i kolv till smältning under cirka 10 min. Återstoden utgjorde 0,4774 gr.

Ber. viktsförlust för $C_{13}H_{22}O_4 \cdot 4H_2O$	Funnet
14,0	13,0

Smältan reagerade svagt surt, tydande på en samtidigt försiggående syrespjälkning, enl. schemat:

$$(CH_3)_3C \cdot CO\,CH_2\,\underset{\displaystyle CO\,OH}{\overset{\displaystyle |}{CO}}\cdot\,C(CH_3)_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3C \cdot CO\,OH + (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2\,CH_2 \cdot CO\,OH$$

Pinakolylpivalylättiksyra löser sig med svårighet i vatten. Lösningen färgas ej af järnklorid.

Den är ytterst obeständig. Redan efter ett par dygn har den nästan fullständigt sönderdelats. I eter löser den sig mycket lätt, men lösningen afgifver spontant koldioxid. Syran sönderfaller härvid liksom vid smältning fullständigt i kolsyra och tetrametyloktandion.

Pinakolylpinakolin.

2.2.7.7-Tetrametyloktandion-(3.6).

$(CH_3)_3$ C. CO. CH_2. CH_2. CO. C $(CH_3)_3$

Denna förening bildas, som förut beskrifvits, vid sönderdelning af pinakolylpivalylättiksyra genom smältning eller i lösning. Bäst framställes den genom frivillig afdunstning af en lösning af syran i abs. eter. Som återstod erhålles en genomskinlig, paraffinliknande substans af en eterisk, mycket karaktäristisk lukt. Efter stark afpressning i köld smälter den fullständigt vid 25—25,2°. Destillation i vakuum eller vid atmosf. tryck nedsätter smältpunkten till 22—24°. Efter längre tids afkylning i is kristalliserar substansen i små dubbelbrytande nålar. Kristallerna smälta emellertid långsamt vid 19—19,5° till en halfgenomskinlig massa, som vid 25—25,2° blifver fullt klar och lättflytande. Vid afkylning af smältan grumlas den vid ungefär 25° och blir vid cirka 18° hvit och ogenomskinlig. Den i tunnare skikt stelnade vätskan har ett tydligt kristalliniskt utseende.

I mikroskopet visar sig den fullt smälta substansen stelna i afrundade, hastigt växande dendriter, i form påminnande om ormbunksblad. I mycket tunna skikt synes kroppen ordnad i regelbundna sexhörningar, i tjockare skikt som en massa ytterst små droppar. Vid starkare afkylning blir substansen ogenomskinlig och dubbelbrytande.

Att döma af substansens egenskaper i temperaturintervallet 19—25° skulle den därvid kunna anses vara en kristallinisk trögflytande vätska.

Någon dubbelbrytning kunde jag emellertid icke iaktta, ej heller Prof. Svedberg och Amanuensen C. Bergholm, som voro nog välvilliga att närmare undersöka föreningen.

Tetrametyloktandion är ytterst lättlöslig i organiska lösningsmedel. Såsom 1,4-diketon ger den en stark pyrrolre-

aktion samt med hydroxylamin en dioxim. Det lyckades mig emellertid ej att framställa pyrrolderivatet i rent tillstånd. Den reaktionsprodukt, som erhölls vid upphettning af ketonen med cirka 10 mol. ammoniak i abs. alkohol till 150°, syntes till största delen innehålla oförändrad diketon, från hvilken den, tack vare närliggande kokpunkter, ej kunde skiljas genom vakuumdestillation.

Tetrametyloktandioxim.

2.2.7.7-Tetrametyloktandioyim-(3.6).

$(CH_3)_3$. C. C(:NOH). CH_2 CH_2. C(:NOH). $C(CH_3)_3$.

Tetrametyloktandion i alkohol försattes med öfverskott af ekvivalenta mängder hydroxylaminklorhydrat och natriumacetat i vattenlösning. Efter en stund utföll oximen i ytterst små, färglösa nålar. Efter omkristallisering ur isättika och torkning i vakuumexsickator smälte substansen vid 265° under sönderdelning.

Analys:

[1]) 0,2858 gr. substans gaf 0,6591 gr. CO_2 och 0,2747 gr. H_2O.

[2]) 0,2025 gr. substans gaf 22,1 cm^3 kväfve vid 17° och 747 mm. tryck.

	Ber. för	Funnet	
C_{12} H_{24} O_2 N_2		I	II
C	63,1	62,9	—
H	10,6	10,8	—
N	12,3	—	12,6

Tetrametyloktandioximen är olöslig i kokande utspädd natronlut men afspjälkar hydroxylamin vid uppvärmning med utspädd klorvätesyra. Den är olöslig i bensol och ligroin, något löslig i kokande alkohol samt löslig i varm isättika.

Fenacylpivalylättiksyra.

2.2-Dimetyl-6-fenylpentandion-(3.6)-metylsyra-(4).

$(CH_3)_3$ C. CO. CH $(CH_2$. CO. C_6 $H_5)$. CO OH.

En eterlösning af natriumpivalylättikester försattes med beräknad mängd bromacetofenon i abs. eter, hvarvid lösningen strax grumlades af bromnatrium. Reaktionen slutfördes genom kokning på vattenbad cirka $^1/_2$ timme. Blandningen skakades så med vatten. Den med natriumsulfat torkade lösningen efterlämnade efter afdunstning i vakuum en gul vätska, som i tre dagar skakades med 1,4 mol. 2 % kaliumhydratlösning. Ett gulfärgadt skum, som härvid förblef olöst, bortskaffades med eter.

Sedan i kalilösningen löst eter bortskaffats i vakuum, afkyldes lösningen till begynnande frysning och surgjordes med svafvelsyra. Den härvid erhållna, ljusgula fällningen renades genom utfällning med ligroin ur varm konc. bensollösning. Smpt 108,5° under gasutveckling.

Analys:

0,0886 gr. substans gaf 0,2232 gr. CO_2 och 0,0581 gr. H_2O.

	Ber. för C_{15} H_{18} O_4	Funnet
C	68,7	68,7
H	6,9	7,3

Fenacylpivalylättiksyra är lättlöslig i bensol, eter och kloroform, löslig i isättika men olöslig i ligroin. I vatten är den ytterst svårlöslig. Vattenlösningen reagerar starkt sur. Vid smältning förlorar den kolsyra, efterlämnande därvid en fast kropp, tydligen bestående af fenacylpinakolin.

Pivalylbärnstensyra.

2.2-Dimetyl-4-metylsyrehexanon -(3)-syra-(6).

$$(CH_3)_3\,C.\,CO.\,CH.\,COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2.\,COOH$$

Natriumpivalylättikester och något mer än beräknad mängd klorättikester (1,1 mol.) kokades i eterlösning under återkylning 4—5 dagar, hvarefter blandningen fick stå en tid vid vanlig temperatur. Den svagt alkaliskt reagerande lösningen utskakades med vatten, torkades med natriumsulfat och befriades från eter. Hufvuddelen af återstoden öfvergick i vakuum (16 mm.) vid 157—160° och utgjorde cirka 70 % af det beräknade utbytet *pivalylbärnstensyreester*.

Estern förtvålas rel. lätt af alkali. Efter skakning i fem timmar med obetydligt mer än beräknad mängd 5 % kalilut hade den fullständigt gått i lösning. Vid afkylning och surgöring med svafvelsyra utföll en ringa mängd hartsartad substans, som frånfiltererades, hvarpå lösningen extraherades med mycket eter. Ur eterlösningen erhölls en färglös kristallmassa, som efter omkristallisering ur kloroform smälte vid 108° under gasutveckling.

Analys:

0,2739 gr. substans gaf 0.5405 gr. CO_2 och 0,1784 gr. H_2O.

	Ber. för $C_9H_{14}O_5$	Funnet
C	53,4	53,8
H	7,0	7,3

Pivalylbärnstenssyra är lättlöslig i alkohol och eter, olöslig i ligroin och bensol. Den löser sig föga i kall men lätt i varm kloroform. Af järnklorid färgas den icke. Vid smältning afgifver den 1 mol. koldioxid:

1) 0,1397 gr. substans uppvärmdes cirka 15 minuter till smältning i rör. Den afgifna kolsyran utdrefs med luft genom svafvelsyra och natronkalkrör, hvars viktstillökning utgjorde 0,0289 gr. Ber. 0,0304 gr.

2) 0,4116 gr. substans uppvärmdes försiktigt i kolf till smältning cirka 10 min. Återstodens vikt 0,3316 gr. Ber. 0,3220 gr.

Ber. afgifva	Funnet	
	I	II
21,8% CO_2	20,7	19,5

δ,δ,δ,-Trimetyllävulinsyra.

2.2-Dimetylhexanon -(3)-syra-(6).

$(CH_3)_3$ C. CO. CH_2. CH_2. COOH.

Vid smältning afgifver pivalylbärnstensyra, såsom redan förut beskrifvits, 1 mol. koldioxid. Reaktionen förlöper uteslutande enl. schemat

$$(CH_3)_3 C.CO.\underset{\underset{CH_2.COOH}{|}}{CH}.COOH = (CH_3)_3 C.CO.CH_2.CH_2.CO\,OH + CO_2$$

Den sålunda erhållna trimetyllävulinsyran kristalliserar ur bensol-ligroin i romboedriska taflor. Smpt 66,5—68°. Den är ganska flyktig. De vid uppvärmning till cirka 100° afgifna ångorna kondenseras till en kristallinisk massa, som har den rena substansens smältpunkt. Vid destillation öfvergår den till största delen oförändrad, förorenad af en färglös vätska af kumarinliknande lukt, möjligen utgörande trimetylangelicalaktoner.

Trimetyllävulinsyran är svårlöslig i kallt vatten. Den löser sig däremot mycket lätt i bensol, eter, alkohol och kloroform men ej i kall ligroin.

Analys:

0,2220 gr. substans gaf 0,1720 gr. H_2O och 0,4949 gr. CO_2.

	Ber. för $C_8 H_{14} O_3$	Funnet
C	60,7	60,8
H	8,9	8,7

Dipivalylbärnstensyreester.

2.2.7.7-Tetrametyloktandion-(3.6)-dimetylsyre-(4.5)-dietylester.

$$(CH_3)_3 C. CO. CH. COOC_2 H_5$$
$$(CH_3)_3 C. CO. CH. COOC_2 H_5$$

Vid inverkan af jod på natriumacetättikester bildas som bekant diacetbärnstensyreester[1]. Äfven natriumpivalylättikester reagerar lätt med jod. Försättes en eterlösning af denna förening portionsvis med föga mer än beräknad mängd jod i samma lösningsmedel, uppstår omedelbart en fällning af jodnatrium. Efter en half timmes kokning på vattenbad är omsättningen fullständig. För bortskaffande af jodnatrium och jod skakades blandningen med vatten och mycket utspädd natronlut. Efter torkning med natriumsulfat och afdestillering af etern efterlämnade lösningen en svagt gulfärgad olja, som i vakuum befriades från sista spår af eter.

Alla försök att genom afdunstning eller afkylning få produkten att stelna voro fruktlösa. Den besitter en tämligen stark om metylpivalylättikester påminnande, kamferartad lukt. Den färgas knappast af järnklorid, löser sig ej i varm natronlut och ger ingen pyrrolreaktion.

---

[1] J. Wislicenus, Rügheimer, B. 7, 892 (1874). m. fl.

I syfte att genom förtvålning och kolsyreafspjälkning erhålla den förut beskrifna tetrametyloktandion, kokades produkten med 7 delar 20 % kaliumkarbonatlösning under fyra dagar. Egendomligt nog syntes härvid substansen förblifva oförändrad. Ur karbonatlösningen kunde nästan ingen organisk substans isoleras. Oljan afsatte emellertid efter någon tid en del kristaller, som efter omkristallisation ur metylalkohol smälte vid 74—75,5°.

Analys:

0,1217 gr. substans gaf 0,2811 gr. CO_2 och 0,0989 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{30}H_{39}O_6$	Funnet
C	63,1	63,0
H	8,8	9,1

I varm kalilut var den fasta substansen olöslig och färgades ej i alkohollösning af järnklorid. Att döma af dessa egenskaper torde den vara en diketoform af dipivalylbärnstensyreester. Den gaf ingen pyrrolreaktion. Samma var, som redan nämnts, förhållandet med den ursprungliga reaktionsprodukten. Också lyckades det ej att genom upphettning af densamma med ammoniak i alkohol eller isättiklösning erhålla något pyrrolderivat.

Dipivalylättikester sönderdelas vid kokning såväl i vakuum som vid atmosf. tryck.

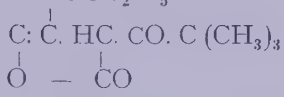
Den efter behandling med kaliumkarbonat ej kristalliserade oljan gaf vid destillation en trögflytande vätska, som snart afskilde små färglösa kristallnålar, ganska lättlösliga i varm alkohol. Äfven vid längre beröring med kall alkohol upplösas de men kunna därefter ej återvinnas ur lösningen. Substansen renades genom hastig omkristallisation ur alkohol. Smpt. 99—102°.

Analys:

0,0309 gr. substans gaf 0,0725 gr. CO_2 och 0,0246 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{24}O_5$	Funnet
C	64,8	64,0
H	8,2	8,9

Substansens oskarpa smältpunkt synes tyda på att den ej var fullt ren. Detta liksom vägfelen måste tydligen vid så ringa substansmängd betydligt inverka på analysen. De erhållna värdena stämma dock något så när med den förmodade sammansättningen *hexametylisokarbopyrotritarsyreester*.



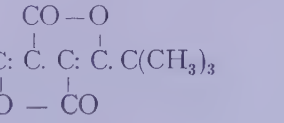
Vid förnyadt försök att erhålla samma substans utfördes destillationen mycket långsammare och med den ursprungliga reaktionsprodukten. De härvid erhållna kristallerna, små trådfina nålar, smälte emellertid efter omkristallisation ur alkohol vid 146—148°.

Analys:

0,1274 gr. substans gaf 0,3114 gr. CO_2 och 0,0888 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{14}H_{18}O_4$	Funnet
C	67,2	66,7
H	7,3	7,8

Substansen var olöslig i natronlut. Det synes, som dipivalylättikester i detta fall förlorat 2 mol. alkohol och därvid öfvergått till en dilakton af sammansättningen



Som någon analog förening mig veterligt ej kunnat erhållas af diacetbärnstensyreester, hade det varit af intresse att närmare undersöka den sist beskrifna föreningen. Detta omöjliggjordes dock af brist på materiel samt det ytterst ringa utbytet (högst 3 % af dipivalylbärnstensyreesterns vikt).

Kondensationer med aldehyder och kväfvehaltiga föreningar.

Pivalylättikester och formaldehyd.

[Metylenbispivalylättikester; 2.2.8.8-tetrametylnonandion-(3.7)-dimetylsyre-(4.6)-dietylester].

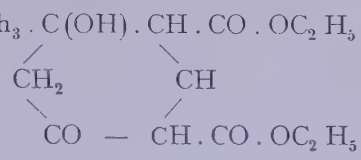
En lösning af pivalylättikester (2 mol.) i alkohol försattes med något mer än beräknad mängd (1,2 mol.) 40 % formaldehydlösning. Efter en vecka utspäddes med vatten, hvarvid en olja utföll, som till största delen bestod af oförändrad pivalylättikester. Efter tvättning med vatten och torkning med natriumsulfat, afdestillerades lättflyktigare föroreningar i vakuum till 110° vid 15 mm. Återstoden kokade först vid mycket hög temperatur under sönderdelning och utgjorde en svagt gulfärgad tämligen tjockflytande vätska, som stelnade vid stark afkylning till en glasliknande massa. Som den hvarken genom destillation eller kristallisation kunde vidare renas, erhölls vid analys synnerligen dåliga värden:

0,2397 gr. substans gaf 0,2029 gr. H_2O och 0,5704 gr. CO_2.

	Ber. för. $C_{19}H_{32}O_6$	Funnet
C	64,0	64,9
H	9,1	9,5

Produkten utgjordes tydligen hufvudsakligen af metylenbispivalylättikester. Af järnklorid färgas den rödbrun. Som

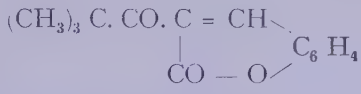
bekant öfvergår metylenbisacetättikester vid närvaro af små mängder piperidin i metylcyklohexanolondikarbonsyreester[1]:



En dylik reaktion vore vid metylenbispivalylättikester otänkbar. I öfverensstämmelse härmed kunde jag ej hos denna efter cirka en månad iakttaga någon förändring vid närvaro af piperidin.

α-Pivalylkumarin.

$3^2.3^2$-dimeto-3-propanoyl-1.2-benspyron.



Liksom acetättikester, kondenseras pivalylättikester med 1 mol. salicylaldehyd i närvaro af piperidin under bildning af kumarinderivat[2].

Försättes en blandning af mol. mängder pivalylättikester och salicylaldehyd med några droppar piperidin (omkr. 2 droppar på 1 gr. pivalylättikester) och afkyles ett dygn i köldblandning, grumlas lösningen af utskilda iskristaller. Får blandningen sedermera stå 5–6 dygn vid vanlig temperatur, stelnar den nästan fullständigt vid skakning och rifning med glasstaf.

Den mörkbruna massan afpressades på porslin och omkristalliserades ur något utspädd metylalkohol. Utbyte omkring 40 %.

---

[1] Rabe A. **332** 1 (1904).

[2] Jmfr. Knövenagel, B. **31**, 732.

Pivalylkumarin kristalliserar i färglösa kristallfjäll. Smpt 89,5—90°.

Analys:

0,2936 gr. substans gaf 0.7837 gr. CO_2 och 0,1624 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{14}H_{14}O_3$	Funnet
C	73,0	72,8
H	6,1	6,2

I kall natronlut löser den sig med gul färg. Vid neutralisation med syror utfaller pivalylkumarin rel. långsamt och nästan oförändrad. Vid tillsatts af öfverskott af syra, utskiljes den däremot mycket hastigt, hvilket torde bero på katalytisk inverkan af väteionerna[1] på laktonens återbildning.

Försättes natronlutlösningen med något mindre än beräknad mängd syra och utskakas lösningen därefter med eter, erhålles efter eterns afdunstning en gul, glasartad massa, som reagerar starkt surt.

En alkoholhaltig natronlutlösning, försatt med öfverskott af pivalylkumarin, ger med silfvernitrat en orangeröd, finfördelad fällning, som hastigt sönderdelas i fuktigt tillstånd. Föreningen kunde därför ej erhållas analysren.

Försättes däremot en lösning af pivalylkumarin i natronlut med mycket utspädd saltpetersyra tills den gula färgen just försvunnit, erhålles med silfvernitrat en färglös, flockig fällning, bestående af ett silfversalt, innehållande 1 at. Ag. Efter tvättning med vatten, alkohol och eter samt torkning i vakuumexsikator, analyserades substansen:

0,3296 gr. substans gaf 0,4020 gr. Ag.

	Ber. för $C_{14}H_{15}O_4Ag$	Funnet
Ag	30,4	31,0

[1] Jmfr. Hjelt, B. **24**, 1236 (1891). Henry, Ph. Ch. **10**, 96 (1892). Collan, Ph. Ch. **10**, 130 (1891).

En lösning af pivalylkumarin i alkohol, försatt med beräknad mängd (2 mol.) utspädd natronlut sönderdelas delvis och afskiljer en olöslig, färglös substans.

Äfven vid inverkan af natriumalkoholat synes den sönderdelas. Ur en alkohollösning af pivalylkumarin och natriumalkoholat utfaller vid tillsats af ligroin en orangeröd olja, som med saltsyra ger en violettfärgad fällning.

I kokande natronlut sönderdelas den hastigt. Ur lösningen erhålles vid surgöring med saltsyra en fällning, innehållande blott ringa mängd oförändrad pivalylkumarin. Denna substans börjar sintra vid 88° men är vid 170° ännu ej smält. Det i natronlutlösningen förefintliga saltet af pivalylkumarinsyra omlagras troligen vid kokning delvis i en (i analogi med fumarsyra) i vatten svårlöslig pivalylkumarsyra. Samtidigt sönderdelas säkerligen en del af substansen i oxibensalpinakolin, salicylaldihyd, pivalylättiksyra och dess spjälkningsprodukter samt af dessa bildade mera komplicerade föreningar. Den vid kokningen minskade färgintensiteten hos lösningen torde till en del böra tillskrifvas den genom syrespjälkning af pivalylättiksyra ökade aciditeten.

Frånsedt pivalylkumarins, såsom derivat af β-ketonsyra lättförklarliga obeständighet i alkalilösning, synes den till sina egenskaper öfverensstämma med kumarin. Som det väl numera får anses bevisadt, att kumarin med alkali bildar salter af cis-o-oxikanelsyra[1], torde salterna af pivalylkumarin böra tillskrifvas en motsvarande konstitution. Det ofvan beskrifna och analyserade saltet skulle sålunda vara silfversalt af pivalylkumarinsyra:

$$(CH_3)_3\,C.\,CO\,.\,C\,.\,COO\,Ag$$
$$\|$$
$$CH.\,C_6\,H_4\,OH.$$

Den orangefärgade fällningen åter var antagligen ett salt med 2 at. Ag.

[1] Jmfr. Stoermer. Frederici, B. **41**, 324 (1908). Stoermer, B. **44**, 637 (1911).

I detta sammanhang må hänvisas till en intressant öfverensstämmelse mellan o-nitrokumarin samt den å annat ställe beskrifna kondensationsprodukten mellan pivalylättikester och o-nitrosalicylaldehyd. Som bekant blir o-nitrokumarinsyra genom inträdet af en nitrogrupp i ortoställning till kumarinsyrans fenolgrupp beständig[1]. I torrt tillstånd återförvandlas den ej, i lösning först efter längre tid i o-nitrokumarin. Samma ringa benägenhet för laktonbildning synes tillkomma dess pivalylderivat. Vid kondensation mellan pivalylättikester och ortonitrosalicylaldehyd erhölls nämligen ej den väntade kroppen, pivalyl-3-nitrokumarin, utan en substans, hvars sammansättning motsvarade pivalyl-3-nitrokumarinsyreetylesters.

Till sina egenskaper öfverensstämmer pivalylkumarin äfven med acetylkumarin. Den sistnämnda kroppens förhållande till alkali har emellertid ledt till den uppfattningen[2], att för denna substans saltbildningen i köld ej beror på en sprängning af laktonringen utan på enolisering af acetylgruppen under bildning af oxivinylkumarin. Då i öfrigt ingen orsak synes förefinnas att tillskrifva pivalylkumarin en annan konstitution än den af mig angifna, men vid en sådan sammansättning enolisering ej är tänkbar utan genomgripande förändring, skulle sålunda saltbildningen för dessa båda homologer förlöpa på olika sätt. En olikhet förefinnes ock mellan acetyl- och pivalylkumarin. I alkali lösa sig nämligen båda med rent gul färg, men under det färgen på den sistnämndas lösning förblir oförändrad, öfvergår den för den förstnämnda, särskildt hastigt i alkoholhaltig lösning och vid uppvärmning, i orange. För att med säkerhet kunna afgöra, hvilket inflytande de olika alkylerna i detta fall hafva på färgen, torde en undersökning af flera acetylkumarins homologer vara nödvändig. Det synes dock vara mycket sannolikt

[1] v. Miller, Kinkelin, B. **22**, 1705 (1889).
[2] O. Widman, B. **35**, 1153 (1902).

att alkyleringen här liksom i andra fall har föga inflytande på färgen. Den stora färgolikheten hos äldre alkalilösningar af acetyl- och pivalylkumarin torde därför böra tillskrifvas olikhet i de i lösningarna förefintliga salternas konstitution. En sådan olikhet vore saltbildning vid acetylgruppen.

Åtminstone till någon del synes den starkare färgen med acetylkumarin bero på sönderdelning. Den erhålles nämligen ej alldeles oförändrad ur alkalilösning[1] och spjälkas däri säkerligen i ringa mängd redan vid lägre temperatur under bildning af salicylaldehyd samt acetättiksyra och dennas sönderdelningsprodukter. Vid inverkan af alkali på salicylaldehyd och aceton bildas emellertid dioxidibensalaceton[2], ett orangegult färgämne, som ger mörkröda alkalilösningar.

För att få en klarare uppfattning af de färgfenomen, som iakttagits vid ifrågavarande kroppars upplösning i alkali, har jag under benäget bistånd af Amanuensen N. Pihlblad fotograferat några å bifogade plansch afbildade absorptionsspektra.

Lösningarna innehöllo 1 mol. substans på 2 mol. $^n/_8$ natronlut af 50% alkoholhalt, voro sålunda ungefär $^1/_{16}$ molara. Spaltbredden var 0,12 mm., exponeringstiden 20 sekunder.

För jämförelse togs först ett linjespektrum genom för framställning af lösningarna använd natronlut. Som synes af bilden har salicylaldehyd en stark absorption ungefär från 230 till 480 med ett minimum omkring 303.

Kumarin visar en betydligt svagare absorption intill gränsen af synliga spektrum. Lösningen var också mycket svagt gul. Den svagare absorptionen förklaras däraf att gruppen C = C är en svagare kromofor än C = O, samt därigenom att saltbildning vid en karboxylgrupp brukar åstadkomma färgförminskning.

---

[1] Knövenagel, B. **31**, 732.

[2] Decker, Felser, B. **41**, 3001.

Tillkomsten af en karbonylgrupp i pivalylkumarin ökar åter absorptionen.

Den sista bilden i raden är absorptionsspektrum af ofvan beskrifna salicylaldehydlösning, som försatts med ungefär 1 mol. aceton, och därefter några minuter uppvärmts på vattenbad samt sedan fått stå vid vanlig temperatur 4 dagar.

Af acetylkumarinlösningarna hade I stått 4—5 timmar i is, II 6 dagar vid rumstemperatur. Som å planchen synes ligger absorptionen för salicylaldehyd-acetonlösningen midt emellan den nyframställda och den gamla lösningen af acetylkumarin.

α-Pivalyl-3-nitro-2-oxikanelsyreetylester.

$$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,.\,\underset{\underset{CO\,OC_2\,H_5}{|}}{C}:CH.\,C_6H_3\,.\,(OH)\,.\,(NO_2)$$

Pivalylättikester försattes med beräknad mängd o-nitrosalisylaldehyd samt därefter bensol till lösning. Efter afkylning i is tillsattes några droppar piperidin, hvarefter den orangefärgade blandningen fick stå omkring en vecka vid låg temperatur. Härefter afdunstades bensolen i vakuum. Återstoden afskilde efter 3—4 veckor kristaller, som afsögos och omkristalliserades ur metylalkohol. Smpt 118—119°.

Analys:

1) 0,2457 gr. substans gaf 0,5396 gr. CO_2 och 0,1392 gr. H_2O.

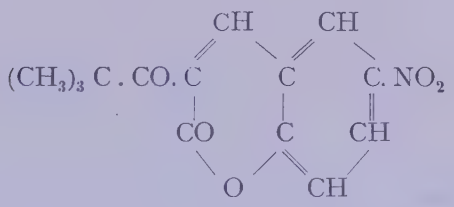
2) 0,1700 gr. substans gaf 6,9 cm^3 kväfgas vid 20° och 757 mm. tryck.

	Ber. för	Funnet	
$C_{16}\,H_{19}\,O_6\,N$		I	II
C	59,8	59,9	—
H	6,0	6,3	—
N	4,4	—	4,7

Pivalyl-o-nitrokumarinsyreetylester kristalliserar i orangefärgade kristallfjäll. I natronlut löser den sig lätt med mörk eldröd färg. Ur lösningen erhölls med saltsyra en klibbig fällning, som så småningom stelnade till en gul massa, hvilken smälte oskarpt vid 150° under gasutveckling. I vatten löste sig denna substans i ringa mängd. Lösningen var gul, reagerade starkt sur och färgades vid tillsats af natronlut orangeröd. Af dessa egenskaper att döma förelåg här troligen syran, pivalyl-o-nitrokumarinsyra.

α-Pivalyl-5-nitrokumarin.

3^2. 3^2-dimeto-3-propanoyl-6-nitro-1.2-benspyron.



Beräknade mängder pivalylättikester och 5-nitrosalicylaldehyd försattes med alkohol till klar lösning samt ungefär 2 droppar piperidin på 1 gr. pivalylättikester. Blandningen fick stå vid låg temperatur i 2 veckor, hvarefter alkoholen afdunstades i vakuum. Återstoden afskilde långsamt små färglösa kristallnålar. Efter omkristallisering ur metylalkohol smälte substansen vid 157,5—158°.

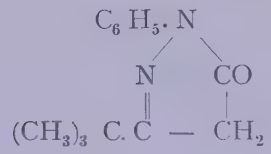
Analys:

0,1552 gr. substans gaf 0,3499 gr. CO_2 och 0,0698 gr. H_2O.

	Ber. för	Funnet
$C_{14}H_{13}O_5N$		
C	61,1	61,5
H	4,8	5,0

Pivalyl-5-nitrokumarin är mycket svårlöslig i varmt vatten. Lösningen är gulfärgad och reagerar svagt surt. I kall metylalkohol är den svårlöslig, i varm metylalkohol och kall bensol tämligen löslig. I natronlut löser den sig lätt. Lösningen är starkt orangefärgad. Ur ej för gamla alkalilösningar utfälles af syror nästan oförändrad pivalylnitrokumarin.

1-Fenyl-3-tert.-butyl-5-pyrazolon.



Denna och följande pyrazoloner erhöllos på analogt sätt som de af KNORR[1] af acetättikester framställda.

Molekulära mängder pivalyltättikester och fenylhydrazin blandades och upphettades några timmar på vattenbad. Först i värme afskiljes därvid vatten. Blandningen stelnade vid rumstemperatur efter en stund till en rödbrun kristallkaka. Substansen renades genom omkristallisering ur utspädd metylalkohol. Ur metylalkohol kristalliserar den i små kristallklumpar, ur bensol i färglösa, tämligen stora blad. Smpt 110,5—111,5°. Den är lättlöslig i alla vanliga organiska lösningsmedel. Äfven i alkali löser den sig lätt. Alkalilösningen ger med kopparsaltlösning en ostlik fällning.

Analys:

1) 0,2187 g. Substans gaf 0,5796 gr. CO_2 och 0,1530 gr. H_2O.

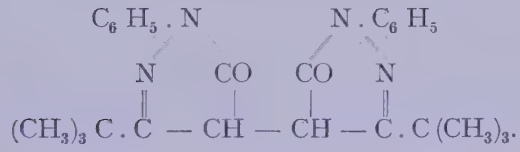
2) 0,2575 gr. Substans gaf 29,3 cm^3 kväfgas vid 748 mm. tryck och 18° temperatur.

[1] B. **16**, 2597 (1883); **17**, 2050 (1884); A. **238**, 165 (1887).

	Ber. för	Funnet	
$C_{13}H_{16}ON_2$		I	II
C	72,2	72,3	—
H	7,5	7,8	—
N	13,0	—	13,1

Af fenyl-tert.-butylpyrazolon försökte jag genom upphettning med metyljodid i metylalkoholisk lösning framställa trimetylantipyrin. Utom en ringa mängd harts erhöll jag till största delen fenyltert.-butylpyrazolon oförändrad tillbaka.

Bis-fenyl-tert.-butylpyrazolon.



erhölls genom försiktig oxidation af fenyl-tert.-butylpyrazolon. En alkohollösning värmdes på vattenbad med järnklorid. Härvid afskildes en hvit fällning, som renades genom kokning med alkohol, tvättning med saltsyra samt sedan vatten och alkohol. Smältpunkten låg öfver 290°.

Analys:

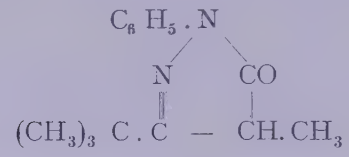
0,2828 gr. substans gaf 0,7551 gr. CO_2 och 0,1826 gr. H_2O.

	Ber. för	Funnet
$C_{26}H_{30}O_2N_4$		
C	72,5	72,8
H	7,0	7,2

Substansen löser sig i alkali. Indroppas den med natriumnitrit försatta, alkaliska lösningen i utspädd svafvelsyra, uppstår en blågrön fällning, som sannolikt är en homolog till

pyrazolblått[1]. I eter, hvari substansen var mycket lättlöslig, sönderdelades den hastigt under färgöfvergång från mörkgrönt till ljusgult.

1-Fenyl-3-tert.-butyl-4-metyl-5-pyrazolon.



Metylpivalylättikester värmdes först 3 timmar på vattenbad med 1 mol. fenylhydrazin, hvarvid vattendroppar bildade sig i vätskan. Reaktionen afslutades genom upphettning i metallbad till cirka 140^0 under 6 timmar. Efter afkylning stelnade blandningen vid rifning med glasstaf. Substansen renades genom omkristallisering ur metylalkohol. Smpt 114,5—115.5°.

1) 0,2957 gr. substans gaf 0,7936 gr. CO_2 och 0,2113 gr. H_2O.

2) 0,2136 gr. substans gaf 22,7 cm^3 kväfgas vid $17,5^0$ och 757 mm. tryck.

	Ber. för	Funnet	
$C_{14}H_{18}ON_2$		I	II
C	73,0	73,3	—
H	7,9	8,0	—
N	12,2	—	12,4

[1] Jmfr. Knorr, A. **238**, 171.

Inverkan af ammoniak på pivalylättikester.

Som bekant erhålles genom inverkan af ammoniak på acetättikester vid lägre temperatur acetättiksyreamid och amidokrotonsyreester[1]. Vid behandling af pivalylättikester på analogt sätt kunde emellertid ej någon inverkan med säkerhet påvisas.

Pivalylättikester upphettades då i rör med öfverskott af ammoniak i abs. alkohol cirka 6 timmar till 120—130°. Större delen af pivalylättikestern sönderdelades härvid i kolsyra och pinakolin, en del syntes vara oförändrad. Sedan alkohol och pinakolin till största delen afdestillerats på vattenbad, utskakades återstoden först med vatten, sedan med saltsyra. Saltsyrelösningen gaf vid neutralisering med natriumkarbonat en ytterst svag grumling, möjligen utgörande trimetylamidokrotonsyreester. Så småningom sönderdelades den, och lösningen antog en stark pinakolinartad lukt.

Vattenlösningen, som med järnklorid gaf en intensiv rödviolett färg, utskakades ett tiotal gånger med stora mängder eter, hvarvid den färgande substansen till större delen öfvergick i eterlösningen. Eterlösningen efterlämnade en kropp, som efter omkristallisering ur bensol genom blandsmältprof visade sig identisk med den förut beskrifna (sid. 25), i vatten ytterst lättlösliga pivalylättiksyreamiden. Någon trimetylamidokrotonsyreester kunde ej ur reaktionsprodukten isoleras.

---

[1] Claisen, K. Meyer, B. **35**, 583 (1902); H. Meyer, M. **28**, 3 (1908); Precht, B. 11, 1193 (1878); Duisberg, A. **213**, 166 (1882); Collie, A. **226**, 294 (1884); Conrad, Epstein, B. **20**, 3052 (1887).

Pivalylättiksyreanilid.

2.2.-Dimetylpentanon-(3)-fenylamid-(5).

$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6\,H_5$

Genom inverkan af anilin på acetättikester erhålles vid lägre temperatur företrädesvis β-fenylaminokrotonsyreester, vid starkare uppvärmning äfven acetättiksyreanilid[1].

Vid rumstemperatur eller på vattenbad kunde jag äfven efter längre tid ej iakttaga någon inverkan af anilin på pivalylättikester. Vid starkare uppvärmning däremot bildades pivalylättiksyreanilid. Något krotonsyreesterderivat kunde ej med säkerhet påvisas.

Molekulära mängder anilin och pivalylättikester upphettades i med kolsyra fylldt rör till cirka 160—170° under 10 timmar. Den härvid erhållna, svagt färgade vätskan befriades från alkohol på vattenbad. Efter afkylning erhölls en kristallgröt, som renades genom tvättning med ligroin och utspädd ättiksyra. De så erhållna kristallerna, utgörande cirka 50 % af det beräknade utbytet, löstes i natronlut, och de olösta föroreningarna bortskaffades genom skakning med eter. Aniliden utfälldes härefter med saltsyra samt omkristalliserades omväxlande ur ligroin och vatten. Smpt 76,5—77,5°, efter 6 månader 82—83°. Den är lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel, tämligen löslig i varmt vatten och kokande ligroin. I alkalilut upplöser den sig hastigt. Af järnklorid färgas den i alkohollösning mörkt blåviolett.

Analys:

0,1620 gr. substans gaf 0,1177 gr. H_2O och 0,4222 gr. CO_2.

[1] Conrad, Limpach, B. **20**, 947 (1887); B. **21**, 1968 (1888); Knorr, B. **20**, 1398 (1887); B. **25**, 775 (1892); Knorr, Reuter, B. **27**, 1169 (1894); Knorr A. **236**, 75 (1886); Behrend, Meyer, Buchholz, A. **314**, 216 (1901).

	Ber. för $C_{13}H_{17}O_2N$	Funnet
C	71,2	71,1
H	7,8	8,1

Titrering på enol enl. Kurt Meyers metod gaf 7,5 % för ett preparat med smpt 76,5—77,5°. (0,1246 gr. substans, 0,9 cm³ 0,095-n tiosulfatlösning).

Vid omkristallisering synes därför äfven enolformen utkristallisera. Jag erhöll äfven flera gånger under omkristallisationerna ända till 10° för låga smältpunkter. Osannolikt är ej, att smältpunkten för den rena ketonen ligger något högre än den ofvan uppgifna (82—83°).

Isonitrosopivalylättikester.

Etylester af 2.2-Dimetylpentanon-(3)-oxim-(4)-syra-(5).

$$(CH_3)_3\,C\,.\,CO\,C\,.\,CO\,.\,OC_2\,H_5$$
$$\|$$
$$N\,OH$$

Pivalylättikester behandlades först i eter samt sedan i ättiksyreanhydridlösning med kväfvetrioxid, hvarvid dock ej någon isonitrosoförening kunde påvisas och estern till största delen erhölls oförändrad åter. Behandling med amylnitrit däremot gaf hartsartade produkter, som icke närmare undersöktes.

Isonitrosopivalylättikester erhölls slutligen på följande sätt:

Pivalylättikester löstes i något mer än lika volym isättika. Till den i köldblandling afkylda lösningen tillsattes droppvis under loppet af ett par timmar en konc. vattenlösning af något mer än beräknad mängd natriumnitrit. Blandningen fick därefter stå vid låg temperatur cirka 12 timmar och därefter vid rumstemperatur några dygn. Härer utspäddes med mycket vatten, och den utfallna oljan

upptogs i eter. Eterlösningen skakades med vatten och därefter upprepade gånger hastigt med mycket utspädd natronlut tills denna ej längre färgades gul. Natronlutlösningen surgjordes med saltsyra och extraherades med eter. Eterlösningen efterlämnade en gul, tjockflytande vätska, lättlöslig i organiska lösningsmedel. Oljan kunde ej fås att stelna, hvarken efter afdunstning i vakuum eller vid stark afkylning. I vakuum (20 mm.) kokade den vid 162—164°.

Efter ett par veckor började den af sig själf att delvis kristallisera. Den afsugna oljan kristalliserar långsamt, dock aldrig fullständigt. Genom upprepade afsugningar kunde emellertid största delen af produkten erhållas i fast form. De så erhållna, färglösa små kristallerna smälte efter tvättning med ligroin och eter vid 92—92,5°.

Analys:

0,2137 gr. substans gaf 0,4232 gr. CO_2 och 0,1445 gr. H_2O.

	Ber. för $C_9H_{15}O_4N$	Funnet
C	53,7	54,0
H	7,5	7,6

I alkali löser sig föreningen med gul färg.

Uppvärmes den till smältning, stelnar den efter afkylning omedelbart utan att hafva märkbart förändrats. Hålles den emellertid några minuter i smält tillstånd, afskiljer smältan efter afsvalning, trots ympning, endast långsamt och delvis kristaller. Detta kan bero på sönderdelning. Det påminner dock, liksom förloppet vid utkristallisering ur reaktionsprodukten, om acet- och propionaldehys förhållande under liknande omständigheter.[1] Liksom vid dessa föreningar kan

[1] Dewston, Dymond, Soc. **65** 206 (1894); Carveth, The journ. of Physical chem. **2**, 159, C. **1898** II. 178; Dutvit, Fath journal de Chemie Physique **1** 358 (1903); C. **1904** I, 256.

det möjligen förklaras bero på att vid smältning eller i lösning bildas en flytande isomer, hvilken vid lägre temperatur delvis omlagras i den fasta oximen.

Tert.-Butyl-isoxazolon.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_3\,C\,.\,C\,.\,CH_2\,.\,CO \\ \qquad\qquad\;\; \| \qquad\qquad\; | \\ \qquad\qquad\; N\text{———}O\end{array}$$

Ekvivalenta mängder pivalylättikester och anilin försattes med beräknad mängd hydroxylaminhydroklorid, löst i 10 delar metylalkohol. Efter ett dygn afdunstades metylalkoholen på vattenbad och återstoden extraherades med eter. De ur eterlösningen erhållna kristallerna smälte efter omkristallisering ur samma lösningsmedel vid 106—107°.

Analys:

1) 0,2364 gr. substans gaf 0,5147 gr. CO_2.

2) 0,1706 gr. substans gaf 0,3748 gr. CO_2 och 0,1267 gr. H_2O.

	Ber. för	Funnet	
	$C_7H_{11}O_2N$	I.	II.
C	59,5	59,4	59,9
H	7,9	—	8,3

Substansen besitter en karaktäristisk frän lukt.

Pivalylättikester-semikarbazon.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_3\,C\,.\,C\,.\,CH_2\,.\,CO\,OC_2\,H_5 \\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\; N\,.\,NH\,.\,CO\,NH_2\end{array}$$

Pivalylättikester försattes med beräknade mängder semikarbazidhydroklorid och natriumacetat upplösta i ringa mängd vatten, hvarefter alkohol tillsattes till klar lösning. Efter två

dygn hade semikarbazonen utkristalliserat i små nålar. Substansen renades genom omkristallisering ur eter. Smpt 117—117,5°. Vid uppvärmning med alkohol sönderdelades den.

Analys:

1) 0,2770 gr. substans gaf 0,5314 gr. CO_2 och 0,2022 gr. H_2O.

2) 0,1510 gr. substans gaf 23,7 cm³ kväfgas vid 16° och 757 mm. tryck.

	Ber. för $C_{10}H_{19}O_3N_3$	Funnet 1	2
C	52,4	52,3	—
H	8,4	8,2	—
N	18,3	—	18,5

Reduktion af pivalylättikester.

γ,γ,γ-Trimetyl-β-oxismörssyra.

2.2-Dimetylpentanol-(3)-syra-(5).

$(CH_3)_3$ C. CH (OH). CH_2 CO OH

En lösning af pivalylättiksyreester i 1—2 delar alkohol utspäddes med vatten till begynnande grumling och försattes därpå med något 4% natriumamalgam. Lösningen tillfördes då och då mindre portioner natriumamalgam samt vatten, och härmed fortsattes, tills lösningen vid ytterligare utspädning förblef klar. Blandningen fick härefter stå en tid, till dess en kraftigare gasutveckling angaf att reduktionen var afslutad. Lösningen surgjordes nu med saltsyra och utskakades med eter. Eterlösningen efterlämnade en kristallinisk massa, som efter omkristallisation ur bensol smälte vid 81,5—82°. Utbyte cirka 60% af det beräknade.

Analys:

0,1472 gr. substans gaf 0,1260 gr. H_2O och 0,3102 gr. CO_2.

	Ber. för $C_7H_{14}O_3$	Funnet
C	57,5	57,5
H	9,7	9,6

Den sålunda erhållna föreningen, trimetyl-β-oxismörsyra, är svårlöslig i kall, lättlöslig i varm bensol och ligroin samt i eter och alkohol.

Som syran enligt formeln bör innehålla en asymmetrisk kolatom, syntes det mig vara af intresse att undersöka, om den erhållna inaktiva produkten lät sig spjälka i optiskt aktiva isomerer. Det förhandenvarande materialet (2 gr.) öfverfördes därför i kininsalt[1].

Kininsaltet var olösligt i vatten men mycket lättlösligt i alkohol. Det kristalliserade ur 30-40 % alkohollösning i ytterst små prismor, dock först sedan genom afdunstning af ett prof och rifning något fast substans erhållits för ympning.

Smpt 161—161,5°.

3,47 gr. på 100 cm^3 alkohol visade i 2 dm. rör vridningsvinkeln — 9° 14′

$$[\alpha]_D^{20} = -133^0$$

Efter tre omkristalliseringar smälte saltet vid 164—164,5°.

Ytterligare 5 omkristalliseringar höjde smältpunkten till 165,5—166°. Ännu en till 165,5—166,5°. För att pröfva möjligheten att ytterligare höja smältpunkten löstes den sistnämnda fraktionen i så mycket 60—70 % varm alkohol, att vid afkylning endast en ytterst ringa mängd kristaller utföllo. Dessa visade smältpunkten 166—166,5°. De ur moderluten erhållna kristallerna smälte vid 165,5—166,5°, sålunda något mindre

[1] Jmfr. Mc Kensie, Soc. **81**, 1402 (1902).

skarpt. Då en renare substans knappast kunde med det ringa materialet erhållas, pröfvades det sistnämnda kininsaltets förhållande till polariseradt ljus.

p = 3,04 %, sp. v. (d) = 0,8145 vid 19°, konc. (c) = 2,476, $\alpha = 7{,}2^0$. Lösningsmedlet alkohol.

$$[\alpha]\ {}^{19}_{D} = \frac{100\ \alpha}{l\ p\ d} = -145^0$$

Sp. vridningsförmågan hade alltså ändrat sig med cirka två grader.

Saltet löstes i utspädd alkohol och kininet utfälldes med utspädd natronlut samt frånfiltrerades. För bortskaffande af hvarje spår af uppslammadt kinin skakades lösningen med kloroform, hvarefter surgjordes med utspädd svafvelsyra och utskakades med eter. Den ur etern erhållna syran smälte vid 81—82°.

0,1452 gr. syra i 19,18 gr. vatten. Temp. 19°.

d = 1,0005; c = 0,757; $\alpha = 0{,}19^0$ l = 1 dm.[1]

$$[\alpha]\ {}^{19}_{D} = -25^0$$

Det erhållna värdet kan ej vara synnerligen noggrannt. Felet torde kunna uppskattas till närmare 2°.

De orenaste moderluterna sammanslogos och den därur på samma sätt erhållna syran undersöktes.

0,5776 gr. på 38,153 gr. vatten. Temp. 19°.

d = 0,9992; c = 1,515; $\alpha = 20'$ l = 2 dm.

$$[\alpha]\ {}^{19}_{D} = +11^0$$

För ur en mellanliggande fraktion erhållen syra kunde ej med säkerhet någon vridning påvisas.

[1] En del af lösningen förolyckades tyvärr, hvarför återstoden blef otillräcklig för 2 dm. rör.

Några af de reaktioner, som gifvit produkter af outredd sammansättning eller negativa resultat.

Inverkan af fosforpentaklorid på pivalylättikester.

Som bekant bildas vid inverkan af fosforpentaklorid på acetättikester klorid och etylester af β-klorkrotonsyra[1]. Med andra β-ketonsyreestrar synes äfven högmolekulära produkter af outredd konstitution ha erhållits[2].

I syfte att af pivalylättikester framställa trimetyltetrolsyra, behandlades estern med fosforpentaklorid såväl i eterlösning som utan lösningsmedel.

I det senare fallet förfors på följande sätt:

Pivalylättikester uppvärmdes lindrigt på plåtbad med 2 mol. fosforpentaklorid. Då denna efter 3—4 timmar gått i lösning, upphettades blandningen till begynnande kokning. Vid afkylning stelnade den delvis till en kristallinisk massa, sannolikt till stor del utgörande oförändrad fosforpentaklorid. Det lyckades mig ej att fraktionera produkten i vakuum. En del af densamma infördes i små portioner i starkt afkyldt vatten, hvarvid den sönderdelades under afskiljande af en egendomligt luktande olja. Sedan blandningen stått några timmar, utskakades med eter. Eterlösningen tvättades med vatten, torkades, indunstades och fraktionerades i vakuum. Vätskan kokade nästan fullständigt vid konstant temperatur. Kpt_{16} 122^0.

Analys:

1) 0,3308 gr. substans gaf 0,5899 gr. CO_2, 0,1986 gr. H_2O och 0,0770 gr. Cl.

2) 0,3338 gr. substans gaf 0,5954 gr. CO_2, 0,2046 gr. H_2O och 0,0781 gr. Cl.

---

[1] James, A. **231**, 235 (1885).

[2] Geuther, Z. **1871**, 237; Fittig, A. **268**, 12 (1882).

	Ber. för		Funnet	
	$C_7 H_{11} O_2 Cl$;	$C_6 H_{10} O_2 Cl$	I	II
C	51,7	48,2	48,6	48,7
H	6,8	6,7	6,7	6,9
Cl	19,7	23,7	23,3	23,4

En lösning af vätskan i alkohol färgades af järnklorid starkt vinröd. Vid kokning i med vatten mycket utspädd alkohollösning, erhölls efter afsvalning ingen fällning med silfvernitrat. Däremot erhölls strax en sådan, om till den kalla lösningen sattes natronlut samt därefter salpetersyra i öfverskott och silfvernitrat. Ett prof försattes med 10 mol. (beräknadt efter formeln $C_6 H_{10} O_2 Cl$) normal natronlut och därefter alkohol till klar lösning. Efter 1 dygn surgjordes med salpetersyra och fälldes med silfvernitrat:

0,3338 gr. substans gaf 0,1407 gr. Ag Cl.

	Ber. för	Funnet
	$C_6 H_{10} O_2 Cl$.	
Cl	23,7	11,0

Genom behandling med natronlut vid rumstemperatur utgår sålunda endast hälften af kloren. Den andra är tydligen bunden på annat sätt, hvarför ofvan angifna formel torde åtminstone böra fördubblas till $C_{12} H_{20} O_4 Cl_2$.

Återstoden af vätskan behandlades på samma sätt med natronlut, surgjordes och utskakades med eter. Då eterlösningen för indunstning värmdes på vattenbad, inträdde omedelbart en häftig koldioxidutveckling. Sedan gasutvecklingen upphört och all eter afdestillerats, återstod en tjockflytande olja, som i vakuum kokade under sönderdelning. Substansen var klorhaltig.

Den andra delen af reaktionsprodukten försattes i köldblandning med ungefär lika volyms abs. alkohol. Blandningen fick stå några timmar vid rumstemperatur och försattes därpå

med is, mycket vätten och utspädd sodalösning till neutral reaktion samt utskakades därefter med eter. Vid fraktionering i vakuum (16 mm.) upptogs tre fraktioner (I 110—116°, II 116—120°, III 120—122°). Fr. I var fosforhaltig och innehöll minst 45 % kol. Den sista fraktionen visade i alla afseenden lika egenskaper med den förut beskrifna vätskan.

Vid reduktion med natriumamalgam gaf fr. I en ej stelnande olja, fr. III en kristallmassa, som efter omkristallisering ur bensol smälte vid 81—82°.

Den sistnämnda substansen analyserades:

0,1873 gr. substans gaf 0,2901 CO_2 och 0,1188 gr. H_2O.

	Ber. för $C_7H_{14}O_3$	Funnet
C	57,5	57,6
H	9,7	9,7

Den var sålunda indentisk med den förut beskrifna trimetyl-β-oxismörsyran. Vid inverkan af fosforpentaklorid på pivalylättikester synes sålunda bildas en fosforförening, hvaraf vid sönderdelning uppstår en kropp med hög molekylarvikt. Denna förening innehåller klor bundet på åtminstone två olika sätt. I molekylen ingår säkerligen atomgrupperingen $(CH_3)_3C.CO.CH.CO-$.

Vid reaktionen synes karbonylgruppen i pivalylättikester ej ha förändrats och något derivat af trimetyl-β-krotonsyra mot förväntan ej ha bildats.

Då, såsom förut nämts, inverkan af fosforpentaklorid på β-ketonsyreestrar äfven i andra fall gifvit högmolekulära föreningar af outredd konstitution, vore en närmare undersökning af denna reaktion af intresse. Bristen på material har tyvärr hindrat mig från att vidare sysselsätta mig med denna sak.

Kondensation mellan pivalylättikester och bensaldehyd.

Behandlas acetättikester med bensaldehyd i närvaro prim. eller sek. aminer erhålles vid högre temperatur bensaldiacetättikester[1], vid lägre bensalacetättikester.[2]

Vid behandling af pivalylättikester på liknande sätt erhölls synnerligen otillfredsställande resultat.

En blandning af molekulära viktsmängder pivalylättikester och bensaldehyd samt några droppar piperidin, afkyld med köldblandning, utskiljde efter ungefär en vecka fina kristallnålar. Efter afsugning och tvättning med ligroin, utspädd natronlut och vatten, omkristalliserades substansen först ur ligroin-alkohol sedan metylalkohol. Den högsta uppnådda smältpunkten var 126—126,5°. Utbytet var ringa. Substansen löstes ej vid kokning med alkoholhaltig natronlut. Den syntes ej i lösning addera brom, hvilket dock kan hänföras till steriskt inflytande af närstående grupper på möjligen förefintlig dubbelbildning.

Analys:

1) 0,2256 gr. substans gaf 0,6069 gr. CO_2 och 0,1906 gr. H_2O.

2) 0,1035 gr. substans gaf 0,2788 gr. CO_2 och 0,0892 gr. H_2O.

	Ber. för			Funnet	
	$C_{16}H_{20}O_3$; $C_{25}H_{36}O_6$; $C_{23}H_{36}O_4$				
	(Bensalpiv.)	(bensaldipiv.)		I	II
C	73,8	69,4	73,4	73,4	73,5
H	7,8	8,4	9,6	9,5	9,6

Analyserna utfördes på substans från två skilda försök. De för bensalpivalylättikester alltför höga vätevärdena, kunna *möjligen* bero på föroreningar, från hvilka jag ej genom omkristallisation lyckats befria den ringa substansmängden.

[1] Knövenagel, B. **31**, 747 (1898).

[2] Knövenagel, Vieth, A. **281**, 76 (1894).

Behandling af pivalylättikester med

1. *Acetylklorid.*

Acetättikester ger glatt β-acetyloxikrotonsyreester,

$$CH_3 . C\ (OCOCH_3) : CH . CO_2 C_2 H_5,$$

om den behandlas med 1,5 mol. acetylklorid i närvaro af 2 mol. vattenfri pyridin[1].

Vid behandling af pivalylättikester på analogt sätt med ända till 10 mol. öfver dimetylanilin destillerad acetylklorid, erhölls pivalylättikester nästan fullständigt oförändrad tillbaka.

2. *Ortomyrsyreester.*

Med ortomyrsyreester i närvaro af konc. svafvelsyra,[2] acetylklorid eller klorväte reagerar acetättikester under bildning af dietoxismörsyreester, som vid destillation sönderfaller i etoxikrotonsyreester.[3]

Pivalylättikester gaf vid kokning med öfverskott af myrsyreester i närvaro af ofvan nämnda reagens ej någon påvisbar mängd trimetyl-β-etoxikrotonsyreester.

3. *Natriumbisulfit.*

Under det att acetättikester med natriumbisulfit ger en färglös kristallinisk förening[4], kunde ett dylikt derivat af pivalylättikester ej isoleras. Efter en veckas skakning af 50 % eterlösning af estern med konc. natriumbisulfit, utskakades bisulfitlösningen med eter. Därefter utfälldes natriumbisulfiten med alkohol. Den med alkohol tvättade bisulfiten värmdes med sodalösning. Lösningen gaf ingen järnklorid-reaktion.

[1] Claisen, B. **33**, 1244.

[2] Blaise, Alaire, A.ch. (8) **15**, 567 (1908).

[3] Claisen, B. **29**, 1006 (1896); A. **281**, 311—312 (anm.) (1894); Claisen och Haase, B. **33**, 3779 (1900).

[4] Elion, R. **3**, 245 (1884).

Alkohollösningen gaf efter indunstning och behandling med soda en svag färg med järnklorid, tydande på att bisulfitlösningen upptagit *spår* af pivalylättikester.

4. *Cyanväte.*

En eterlösning af pivalylättikester, innehållande stort öfverskott af cyanväte, afdunstades efter 2 veckor i vakuum. I den återstående oljan kunde ej påvisas spår af kväfve.

Acetättikester bildar vid liknande behandling en cyanhydrin.[1]

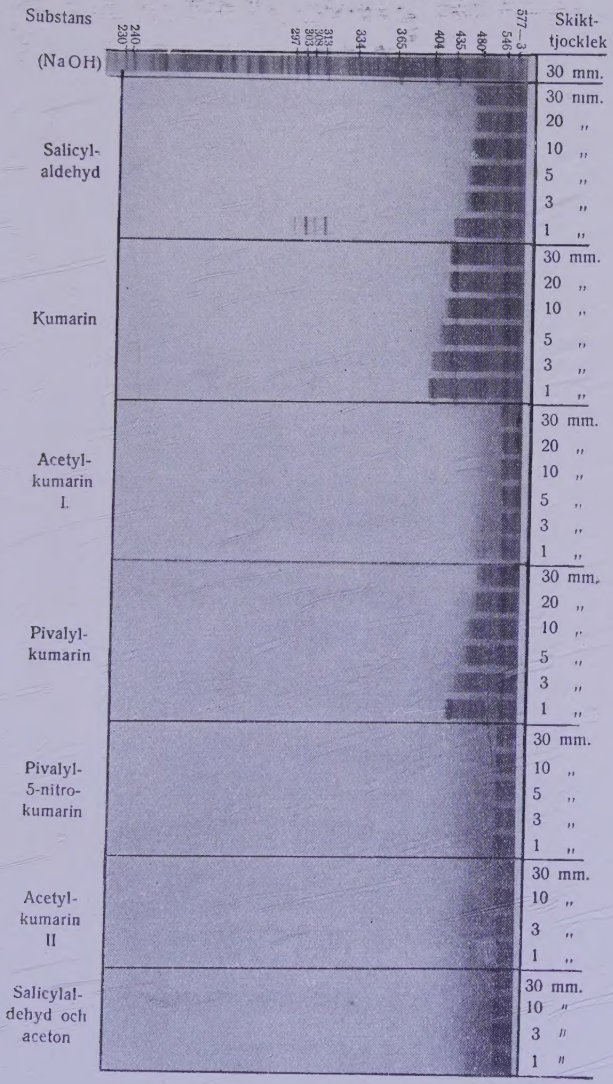
5. *Urinämne.*

En lösning af molekylära mängder pivalylättikester och urinämne försatt med klorväte fick stå dels en längre tid vid vanlig temperatur dels uppvärmdes den ett par dagar på vattenbad. I intetdera fallet kunde spår till bildning af någon kväfvehaltig förening påvisas.

Någon homolog till metyluracil[2] eller β-uramidokrotonsyreester[3] bildades sålunda icke.

---

[1] Ultée, R., **28**, 1; C. **1909** I, 1539.
[2] Lehman, A **251**, 238 (1889).
[3] Behrend, A. **229**. 5 (1885).


Substans
Skikt-tjocklek
(NaOH)
30 mm.
Salicyl-aldehyd
30 mm.
20 „
10 „
5 „
3 „
1 „
Kumarin
30 mm.
20 „
10 „
5 „
3 „
1 „
Acetyl-kumarin I.
30 mm.
20 „
10 „
5 „
3 „
1 „
Pivalyl-kumarin
30 mm.
20 „
10 „
5 „
3 „
1 „
Pivalyl-5-nitro-kumarin
30 mm.
10 „
5 „
3 „
1 „
Acetyl-kumarin II
30 mm.
10 „
3 „
1 „
Salicylaldehyd och aceton
30 mm.
10 „
3 „
1 „